

## Über Umwandlungen des Hydrocyan-carbodiphenylimids;

von

G. Schultz, G. Rohde und G. Herzog.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu München.)

Im Anschluß an eine Darstellung von Indigo nach der bekannten vom Diphenylsulfoharnstoff ausgehenden Synthese von Sandmeyer<sup>1)</sup> haben wir eine Anzahl von Versuchen angestellt, die Bildung des  $\alpha$ -Isatinanilids statt vom Thioamid des Hydrocyan-carbodiphenylimids aus direkt vom Hydrocyan-carbodiphenylimid bezw. dessen Sauerstoffamid aus zu bewerkstelligen.

Die betreffenden Versuche haben, wie hier gleich vorausgeschickt sein möge, nicht zu dem gewünschten Ziele geführt. Ebenso waren unsere Bemühungen erfolglos, die dem Hydrocyan-carbodiphenylimid entsprechende Carbonsäure darzustellen und diese zum  $\alpha$ -Isatinanilid zu kondensieren. Eine Anzahl Beobachtungen, die wir hierbei gemacht und weiter verfolgt haben, scheinen uns aber genügendes Interesse zu bieten, um mitgeteilt zu werden. Wir erlauben uns daher, im folgenden über dieselben zu berichten.

### Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Hydrocyan-carbodiphenylimid.

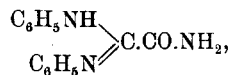
Trägt man Hydrocyan-carbodiphenylimid in konzentrierte Schwefelsäure ein, so löst es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich mit orangegelber Farbe auf; eine chemische Einwirkung findet jedoch bei diesem Vorgange

---

<sup>1)</sup> Vgl. die deutschen Patente Nr. 115169, 113978, 113980, 119280 und 131934 der Firma Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige, Bd. VI, S. 574, 576, 578, 583 u. 585.

nicht, oder nur in minimalem Betrage statt, und auch nach längerem Stehen wird das Hydrocyan-carbodiphenylimid beim Eingießen seiner schwefelsauren Lösung in Wasser ohne wesentliche Verluste wieder ausgeschieden.

Verhältnismäßig rasch tritt dem gegenüber eine Veränderung des Hydrocyan-carbodiphenylimids ein, wenn man es mit konzentrierter Schwefelsäure auf Wasserbadtemperatur erwärmt. Die ursprünglich orange-gelbe Farbe der Lösung geht hierbei zuerst in Dunkelbraun und dann allmählich in ein intensives Rotbraun über, und die Menge des Hydrocyan-carbodiphenylimids, die sich beim Eingießen von Proben der schwefelsauren Lösung in Wasser ausscheidet, nimmt mehr und mehr ab. Nach einiger Zeit wird ein Punkt erreicht, wo überhaupt keine Ausscheidung mehr statt hat. Man erhält dann beim Eingießen in Wasser eine rotgelbe Lösung, aus welcher überschüssig zugesetzte Alkalien oder Ammoniak einen rötlichweißen, flockigen Niederschlag ausfällen, der sich beim Schütteln oder Umrühren meist etwas zusammenballt. Durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol gewinnt man daraus große, gelbstichige, glimmerglänzende Blätter vom Schmelzpunkt 155°, und daneben aus der alkoholischen Mutterlauge sehr geringe Mengen weißer, voluminöser Nadelchen vom Schmelz-p. 225°, die beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sublimieren. Das erste Produkt ist das durch partielle Verseifung von Hydrocyan-carbodiphenylimid entstandene Säureamid von der Konstitution:



welches Geigy & Co. durch Behandeln von Hydrocyan-carbodiphenylimid mit Wasserstoffsperoxyd erhalten haben.<sup>1)</sup>

0,1818 g Substanz gaben 0,4682 g CO<sub>2</sub> und 0,0943 g H<sub>2</sub>O.

0,1900 g Substanz lieferten 31,2 ccm N bei 22° und 725 mm Druck.

0,2133 g Substanz gaben 34,8 ccm N bei 18° und 714 mm Druck.

Berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O:

C = 70,29

H = 5,44

N = 17,57

Gefunden:

70,23 — %

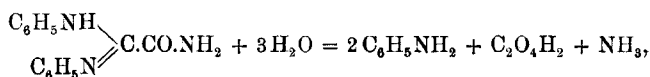
5,76 — „

17,72 17,68 „.

<sup>1)</sup> D. R. P. 113980. Vgl. Friedländer, Bd. VI, S. 579.

Das zweite Produkt ist das schon lange bekannte Phenyl-oxamid:  $C_6H_5.NH.CO.CO.NH_2$ . Es entsteht, wie im nächsten Kapitel gezeigt werden wird, durch hydrolytische Abspaltung von Anilin aus dem Säureamid des Hydrocyanarbodiphenylimids.

Setzt man das Erhitzen der schwefelsauren Lösung des Hydrocyanarbodiphenylimids länger fort, als zur Beendigung der Säureamidbildung notwendig ist, so beobachtet man das Auftreten von schwefliger Säure und die Ausscheidung sehr geringer Mengen von (schön kristallisiertem) Schwefel. Im wesentlichen vollzieht sich jedoch eine Zersetzung des gebildeten Säureamids im Sinne der Gleichung:



worauf dann Anilin teilweise zu Sulfanilinsäure sulfuriert wird, während Oxalsäure unter dem Einfluß der heißen konzentrierten Schwefelsäure eine Spaltung in Kohlensäure, Kohlenoxydgas und Wasser erfährt.<sup>1)</sup>

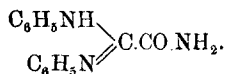
Die nämlichen Prozesse finden statt, wenn man die schwefelsaure Lösung des Hydrocyanarbodiphenylimids auf höhere Temperaturen erhitzt. Nur nimmt unter dieser Bedingung die Menge der gebildeten Sulfanilinsäure auf Kosten des Anilins umsomehr zu, je höher die eingehaltene Temperatur ist.

Eine Bildung von  $\alpha$ -Isatinanilid vollzieht sich beim Erhitzen von Hydrocyanarbodiphenylimid mit konzentrierter Schwefelsäure nur spurweise. Sie deutet sich, wie schon Geigy & Co. erwähnen<sup>2)</sup>, dadurch an, daß die schwefelsaure Lösung rot wird und nach dem Eingießen in Wasser auf Zusatz von überschüssigem Alkali in Blau umschlägt.

<sup>1)</sup> Vgl. S. 14—16 der Inaugural-Dissertation von Gustav Herzog: „Über die Umwandlungen des Hydrocyanarbodiphenylimids“. Nürnberg 1905.

<sup>2)</sup> D. R. P. 113980. Friedländer, Bd. VI, S. 578. Vergl. ferner Laubenheimer, Ber. 13, 2155 (1880).

Amid des Hydrocyancarbodiphenylimids  
(Diphenylamidinoxalsäureamid),



Wie schon erwähnt, haben Geigy & Co. diese Verbindung durch Behandlung von Hydrocyancarbodiphenylimid mit Wasserstoffsperoxyd dargestellt. Um sie mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure in guter Ausbeute zu erhalten, löst man Hydrocyancarbodiphenylimid in Mengen von 20–30 g in etwa der 8fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure und erwärmt die Lösung auf dem siedenden Wasserbade, bis sie intensiv rotbraun geworden ist und beim Eingießen einer Probe in Wasser auch bei längerem Schütteln keinen Niederschlag mehr ausscheidet. Man gießt dann die Reaktionsflüssigkeit auf Eis, verdünnt mit Wasser und fällt das gebildete Säureamid unter Kühlung mit eingeworfenen Eisstückchen mittels Ammoniak. Durch Umkristallisieren aus siedendem Alkohol wird es gereinigt. 20 g Hydrocyancarbodiphenylimid liefern im Durchschnitt 16 g reines Amid, ungerechnet der Anteile, die aus den Mutterlaugen zu erhalten sind, von dem beigemengten Phenylamid (vgl. oben) jedoch nur schwierig getrennt werden können.

Das Säureamid kristallisiert, wie schon erwähnt, in großen, etwas gelbstichigen, glimmerglänzenden Blättern, die bei 155° schmelzen. Es ist leicht löslich in Aceton, Chloroform und Eisessig, weniger leicht in Äther, schwer, in der Kälte, in Alkohol und Benzol und fast unlöslich in Wasser. Erhitzt man es über den Schmelzpunkt, so erstarrt die geschmolzene Masse bei einer gewissen Temperatur wieder teilweise unter Ausscheidung gelber Blättchen, die beim Auskochen der Schmelzmasse mit Alkohol zurückbleiben und bei etwa 302° unter Zersetzung schmelzen. Eine nähere Untersuchung dieses Produktes konnte vorläufig nicht vorgenommen werden, da die Ausbeute sehr gering ist, namentlich wenn man versucht, das Produkt in größerem Maßstabe darzustellen.

Im Gegensatz zum Hydrocyancarbodiphenylimid besitzt das Säureamid basische Eigenschaften, und wird daher aus der schwefelsauren Lösung, in der es entsteht, beim Verdünnen

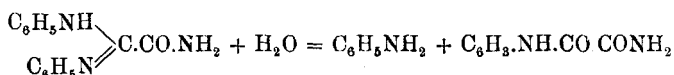
derselben mit Wasser nicht gefällt. Läßt man die verdünnt schwefelsaure Lösung stehen, oder erwärmt man sie auf dem Wasserbade, so erfolgt im ersteren Falle sehr allmählich, im letzteren rasch Ausscheidung eines feine weiße Nadelchen bildenden Körpers, der bei 224° schmilzt. Dieser läßt sich sublimieren und aus viel heißem Wasser, sowie aus siedendem Alkohol oder Aceton umkristallisieren und schmilzt dann bei 225°. Es ist, wie sich aus Analyse, Schmelzpunkt und un-mittelbarem Vergleich mit einem nach Klinger<sup>1)</sup> dargestellten Präparate ergab, Phenylloxamid.

0,1612 g Substanz gaben 0,3461 g CO<sub>2</sub> und 0,0744 g H<sub>2</sub>O.

0,1985 g Substanz lieferten 31 ccm N bei 18° und 718 mm Druck.

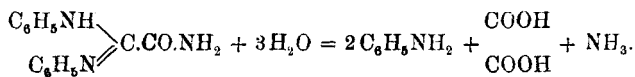
Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	Gefunden:
C = 58,54	58,56 %
H = 4,88	5,13 „
N = 17,08	17,25 „

Das Phenylloxamid entsteht aus dem Säureamid, indem durch die Schwefelsäure der Anilrest im Sinne der Gleichung:



abgespalten wird. Das daneben entstehende Anilin läßt sich aus dem Filtrat leicht in Substanz isolieren. Der nämliche Spaltungsprozeß ist die Ursache der Entstehung von Phenylloxamid bei der Darstellung des Säureamids, und macht es, wenn hierbei die Bildung von Phenylloxamid möglichst beschränkt werden soll, notwendig, die Abscheidung des Säureamids aus der schwefelsauren Lösung rasch und unter Vermeidung von Erwärmung vorzunehmen. Sehr beschleunigt wird die Bildung des Phenylloxamids durch die Gegenwart von salpetriger Säure: Gibt man zu einer Lösung des Säureamids in verdünnter Schwefelsäure eine wäßrige Lösung von Natriumnitrit, so erfolgt die Abscheidung von Phenylloxamid fast un-mittelbar.

Durch Natronlauge wird das Säureamid in der Wärme glatt in Anilin, Ammoniak und Oxalsäure gespalten:



<sup>1)</sup> Ann. Chem. 184, 263—265 (1876/77).

$\alpha$ -Isatinanilid entsteht auch bei sehr energischer, kurzer Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure, wie sie beim Eintragen von Säureamid in relativ hoch erhitze Säure und Ausgießen der heißen Lösung auf gestoßenes Eis ermöglicht ist, in keiner faßbaren Menge.

Verhalten des Säureamids beim Versuch einer Verseifung nach Bouveault.<sup>1)</sup>

Säureamid wurde in roher, ungefähr 90 prozent. Schwefelsäure in der Kälte gelöst und hierzu vermittels eines in die Lösung eintauchenden Tropftrichters allmählich und unter Rühren etwas mehr als die 1 Mol. entsprechende Menge einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Natriumnitrit zugefügt. Nachdem unter Kühlung die gesamte Menge des Nitrits zugegeben war, blieb die dunkelrot und etwas trübe gewordene Mischung kurze Zeit stehen und wurde dann langsam auf etwa 60° erwärmt. Eine irgendwie lebhaftere Gasentwicklung (N), wie sie beim Eintritt einer Verseifung zu erwarten gewesen wäre, fand hierbei jedoch nicht statt; es schien sich vielmehr nur salpetrige Säure zu entwickeln.

Nach etwa halbstündigem Erwärmen wurde erkalten gelassen und das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen. Dabei trat eine Trübung ein, und nach längerem Stehen fiel ein schwach gelblichgrau gefärbter pulveriger Niederschlag. Wie nach dem abnormen Verlauf der Reaktion erwartet werden konnte, war derselbe jedoch keine Säure, sondern in Sodaauslösung wie in Natronlauge völlig unlöslich. Die nähere Untersuchung des Produktes ergab, daß es ein Gemisch von Phenylamid mit einem über 300° schmelzenden Körper ist, der größtenteils ungelöst zurückbleibt, wenn man das Rohprodukt mit Alkohol auskocht. Aus der alkoholischen Auskochung kristallisiert beim Erkalten zunächst ein Gemisch beider Körper, sodann aus dem Filtrat reines Phenylamid.

In der Folge wurde gefunden, daß sich die Ausbeute an hochschmelzendem Körper vermehrt, wenn man statt 90 prozent. roher Schwefelsäure reine konzentrierte Schwefelsäure verwendet.

<sup>1)</sup> Bouveault, Bull. soc. chim. [3] 9, 368–373; Referat, Ber. 26, IV, 773 (1893).

In noch größerer Ausbeute — aber neben einem neuen, gegen  $240^{\circ}$  schmelzenden, gelb gefärbten Produkt — entsteht der Körper, wenn man gasförmige salpetrige Säure auf eine Lösung des Säureamids in konzentrierter Schwefelsäure einwirken läßt. Will man den hochschmelzenden Körper in dieser Weise darstellen, so bringt man Säureamid durch Verreiben mit etwa der 8fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure in Lösung und leitet dann unter Kühlung so lange gasförmige salpetrige Säure ein, bis Ausscheidung eines gelb gefärbten pulverigen Produktes stattfindet. Die gesamte Flüssigkeit wird dann auf Eis gegossen, Wasser hinzugefügt und das Ausgeschiedene abgesaugt. Kocht man den Niederschlag mit Aceton aus und kristallisiert den Rückstand wiederholt aus Pyridin um, so erhält man den hochschmelzenden Körper rein in Form schwach rötlicher Nadelchen, die bei  $308^{\circ}$ — $310^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Der daneben entstehende gelbe Körper vom Schmelzp.  $240^{\circ}$  und etwaiges Phenyloxamid ist in der acetonischen Auskochung und in den pyridinischen Mutterlaugen enthalten. Im Filtrat vom ursprünglichen Niederschlag läßt sich nach längerem Stehen oder kurzem Erwärmen p-Nitrophenol nachweisen.

Für die Konstitution des Körpers vom Schmelzp.  $308^{\circ}$  bis  $310^{\circ}$  ergaben sich wesentliche Anhaltspunkte aus seinem Verhalten gegen Natronlauge. In der Kälte ist eine Einwirkung nicht zu erkennen. Erwärmt man aber, so tritt zunächst Gelbfärbung und dann unter Abspaltung von Ammoniak Lösung zu einer gelbroth gefärbten Flüssigkeit ein, und bei nicht allzugroßer Verdünnung scheidet sich beim Erkalten ein gelber, aus heißem Wasser in langen Nadeln kristallisierender Körper aus, der bei  $147^{\circ}$  schmilzt und nichts anderes ist, wie p-Nitroanilin.

Diese Bildung von p-Nitroanilin zeigt an, daß der Körper vom Schmelzp.  $308^{\circ}$ — $310^{\circ}$  ein Nitroderivat ist, und da außerdem noch Ammoniak und Oxalsäure als Produkte der alkalischen Spaltung desselben nachgewiesen werden konnten, so lag es nahe, ihn als nitriertes Säureamid aufzufassen. Wie die Analyse lehrte, ist dies jedoch nicht zutreffend. Die Analyse gab vielmehr Zahlen, welche zur Formel eines Nitrophenyloxamids passen.

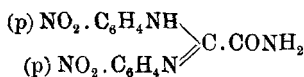
0,1562 g Substanz gaben 0,2626 g CO<sub>2</sub> und 0,0525 g H<sub>2</sub>O.

0,2390 g Substanz lieferten 44,4 ccm N bei 18° und 726 mm Druck.

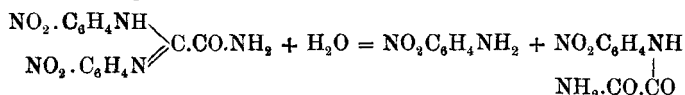
Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> :	Gefunden:
C = 45,93	45,85 %
H = 3,35	3,73 „
N = 20,09	20,47 „

In der Tat ergab ein Vergleich mit synthetisch dargestelltem p-Nitrophenyloxamid, daß die Verbindung vom Schmelzp. 308°—310° damit vollständig identisch ist.

Die Entstehung von p-Nitrophenyloxamid unter den obigen Bedingungen ist so zu deuten, daß primär mehr oder weniger vollständig eine Nitrierung des Säureamids zu einem Dinitroderivat der Form:



stattfindet, worauf das letztere dann eine Spaltung im Sinne der Gleichung:



erfährt; das abgespaltene p-Nitroanilin wird unter dem Einfluß der salpetrigen Säure diazotiert und gibt im weiteren Verlaufe p-Nitrophenol (vgl. oben).

Phenyloxamid verdankt seine Entstehung der Spaltung noch nicht nitrierten Säureamids.

Auf den gelben Körper vom Schmelzp. 240°, der bei Anwendung von gasförmiger salpetriger Säure neben p-Nitrophenyloxamid entsteht, wird in einem späteren Kapitel eingegangen werden.

### Synthetische Darstellung von p-Nitrophenyloxamid.

Da alle Versuche, p-Nitrophenyloxamid durch direktes Nitrieren von Phenyloxamid zu erhalten, ohne Erfolg waren, so schlugen wir in der Folge den von Klinger<sup>1)</sup> zur synthetischen Gewinnung von Phenyloxamid benutzten Weg ein, indem wir zuerst molekulare Mengen von p-Nitroanilin und Oxalsäurediäthylester auf einander einwirken ließen und den

<sup>1)</sup> Klinger, Ann. Chem. 184, 263—265 (1876/77).



so erhaltenen p-Nitrophenyloxaminsäureäthylester dann der Behandlung mit Ammoniak unterwerfen.

A) Darstellung von p-Nitrophenyloxaminsäure-  
äthylester.

Zur Gewinnung dieses in der Literatur schon kurz erwähnten Esters<sup>1)</sup> wurden äquimolekulare Mengen von p-Nitroanilin und Oxalsäureäthylester ca. 10 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Die zunächst entstehende orangegelbe Lösung nimmt nach längerem Kochen allmählich eine braunrote Färbung an und erstarrt nach beendigter Reaktion beim Erkalten zu einer teigigen braunen Masse. Um aus dieser event noch unverändert gebliebenen Oxalsäureester und p-Nitroanilin zu entfernen, wurde das Produkt in der Kälte mit wenig Alkohol digeriert und hierauf scharf abgesaugt. Das so erhaltene, nur noch wenig gefärbte Rohprodukt erwies sich als ein Gemenge des gewünschten Esters mit einem, selbst in siedendem Alkohol nahezu unlöslichen, schwach grau gefärbten Körper, dessen Schmelzpunkt über 360° liegt und der in um so reichlicherer Menge entsteht, je länger das Erhitzen der Reaktionsmasse fortgesetzt wird. Sehr wahrscheinlich ist dieses nicht näher von uns untersuchte Produkt p-Dinitrooxanilid, welches analog der Bildung von Oxanilid aus Phenylloxaminsäureester und Anilin<sup>2)</sup> in der Weise entstanden zu denken wäre, daß 1 Mol. bereits fertig gebildeten p-Nitrophenyloxaminsäureäthylesters auf 1 Mol. noch unverändertes p-Nitroanilin einwirkt. Aus der alkoholischen Auskochung des Rohproduktes gelangt der p-Nitrophenyloxaminsäureäthylester beim Erkalten in Form von fast farblosen, langen, sehr voluminösen Nadeln zur Ausscheidung:

0,1721 g Substanz gaben 0,3171 g CO<sub>2</sub> und 0,0666 g H<sub>2</sub>O.

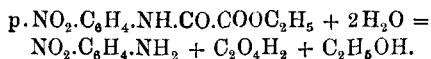
0,1807 g Substanz lieferten 19,8 ccm N bei 19,5° und 722 mm Druck.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :	Gefunden:
C = 50,42	50,25 %
H = 4,20	4,30 „
N = 11,76	11,92 „.

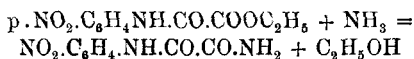
<sup>1)</sup> Pickard, Allen, Bowdler u. Carter, Journ. Chem. Soc. 81, 1570 (1902).

<sup>2)</sup> Klinger, Ann. Chem. 184, 263 (1876/77).

p-Nitrophenyloxaminsäureäthylester schmilzt unzersetzt bei 171°. Er ist sehr leicht löslich in Chloroform, Essigäther, Eisessig, Pyridin, ziemlich leicht in Äther, Alkohol, Benzol und Aceton, sehr schwer in Wasser und Petroläther. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt auf den Ester bei gewöhnlicher Temperatur und kurzer Einwirkung nur lösend ein. Natronlauge bewirkt schon in der Kälte eine glatte Spaltung in p-Nitroanilin, Oxalsäure und Äthylalkohol:



Dieselbe Reaktion findet beim Erwärmen des Esters mit Sodalösung statt. Ganz anders verhält sich dagegen Ammoniak. Dieses wirkt entsprechend wie auf Phenylloxaminsäureäthylester substituierend ein und gibt im Sinne der Gleichung:



p-Nitrophenyloxamid.

#### B) Darstellung von p-Nitrophenyloxamid.

Eine alkoholische Lösung des p-Nitrophenyloxaminsäureäthylesters wird kurze Zeit mit überschüssigem wäßrigem Ammoniak erhitzt, bis die Abscheidung des ausfallenden, schwach gelblich grauen Niederschlages beendet ist, oder man führt den Ester direkt in Substanz in das Amid über, indem man ihn, fein gepulvert, mit wäßrigem Ammoniak erhitzt.

Das auf beiden Wegen erhaltene Amid ist ohne weiteres nahezu vollkommen rein. In niedrig siedenden Lösungsmitteln wie Äther, Aceton, Chloroform, Alkohol, Petroläther und Benzol ist es auch in der Siedehitze nur sehr wenig löslich, verhältnismäßig leicht dagegen in heißem Pyridin und Anilin. Aus einer Lösung in Pyridin kristallisiert es beim Erkalten in schwach gelblichgrauen, feinen Nadelchen, die bei 308°—310° unter Zersetzung schmelzen.

0,1729 g Substanz lieferten 0,2900 g CO<sub>2</sub> und 0,0536 g H<sub>2</sub>O.

0,1705 g Substanz gaben 31,7 ccm N bei 21° und 721 mm Druck.

Berechnet für C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:

C = 45,93

H = 3,35

N = 20,09

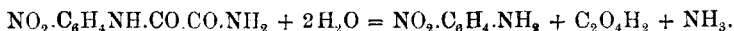
Gefunden:

45,74 %

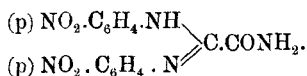
3,44 „

20,06 „

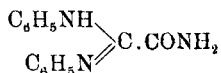
Gegen verdünnte Säuren erweist sich p-Nitrophenyloxamid sowohl in der Kälte wie beim Erhitzen beständig. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur und kurzer Einwirkung lediglich lösend. Durch Alkalien wird es in der Wärme analog dem Phenyloxamid gespalten. Es entsteht dabei p-Nitroanilin, Oxalsäure und Ammoniak:



Di-p-Dinitrodiphenylamidinoxalsäureamid,



Leitet man in eine Lösung des Säureamids:



in konzentrierter Schwefelsäure gasförmige salpetrige Säure ein, so entsteht, wie in einem früheren Kapitel mitgeteilt wurde, p-Nitrophenyloxamid und ein gegen 240° schmelzender gelber Körper. Die nähere Untersuchung ergab, daß der letztere ebenfalls ein Nitroprodukt ist und sehr vorteilhaft mit konzentrierter Salpetersäure dargestellt werden kann. Man löst zu diesem Zwecke das Säureamid des Hydrocyanarbodiphenylimids in der 10fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure und fügt unter Kühlung so viel Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 hinzu, daß auf 1 Mol. Säureamid 2 Mol. Salpetersäure treffen. Nach kurzer Einwirkungsdauer gießt man die Lösung in Wasser und kristallisiert das dadurch in Form eines feinen gelben Pulvers zur Ausscheidung kommende Produkt zunächst aus Pyridin und sodann aus Aceton um. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 245°. Die Analyse wies auf ein Dinitroderivat des Säureamids hin:

0,1782 g Substanz gaben 0,3336 g CO<sub>2</sub> und 0,0568 g H<sub>2</sub>O.

Aus 0,1792 g Substanz wurden 0,3346 g CO<sub>2</sub> und 0,0591 g H<sub>2</sub>O erhalten.

0,1728 g Substanz lieferten 34,6 ccm N bei 22° und 719 mm Druck.

Berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>:

C = 51,06

H = 3,34

N = 21,28

Gefunden:

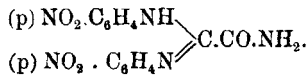
51,05      50,93 %

3,54      3,66 „

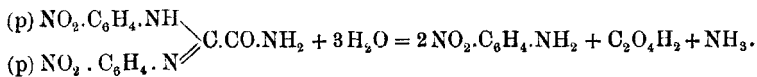
21,43      — „

Erhitzt man die Verbindung mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, so erfährt sie eine vollständige Umwandlung: Die gelbe Farbe verschwindet und gleichzeitig nimmt die ursprünglich pulverige Substanz eine flockige Beschaffenheit an. Die Untersuchung des neu entstandenen Körpers ergibt, daß derselbe p-Nitrophenyloxamid ist (Schmelzp. 308°—310°).

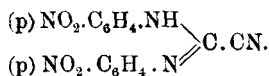
Aus dem mit Alkali übersättigten Filtrat davon läßt sich als weiteres Spaltprodukt p-Nitroanilin isolieren. Hieraus folgt, daß die zwei in das Säureamid eingetretenen Nitrogruppen auf die beiden Benzolkerne des Säureamids verteilt sind und beide in p-Stellung sich befinden. Die Konstitution der Verbindung vom Schmelzpunkt 245° entspricht also der Formel:



Eigenschaften: Dinitrodiphenylamidinoxalsäureamid kristallisiert in durchsichtigen, grünlichgelben Prismen, welche bei 245° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol ist es sehr schwer, weniger schwer in Aceton, am leichtesten in Pyridin löslich. Bei einem Versuch, den Körper aus Eisessig umzukristallisieren, wurde längere Zeit am Rückflußkühler gekocht. Das sich beim Erkalten ausscheidende Produkt war jedoch nicht mehr die ursprüngliche Substanz, sondern bestand aus farblosen Nadeln. Die nähere Untersuchung ergab, daß es p-Nitrophenyloxamid war. Es ist also auch Eisessig befähigt, bei längerer Einwirkung in der Hitze die Gruppe  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} <$  aus dem nitrierten Säureamid abzuspalten. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt in der Kälte und bei schwachem Erwärmen nur lösend ein. Bei andauerndem Erhitzen des Nitrokörpers mit Natronlauge findet ein vollständiger Zerfall in p-Nitroanilin, Oxalsäure und Ammoniak statt:



Di-p-dinitrohydrocyanocarbodiphenylimid  
(Di-p-dinitrodiphenylamidinoxalsäurenitril),



In analoger Weise wie das Amid des Hydrocyancarbodiphenylimids läßt sich das Hydrocyancarbodiphenylimid selbst durch Salpetersäure in ein Dinitroderivat überführen. Man verreibt zu diesem Zwecke Hydrocyancarbodiphenylimid (10 g) mit der 8fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure bis zur Lösung und gibt hierzu tropfenweise die 2 Mol. entsprechende Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 (8,7 g). Läßt man diese Flüssigkeit einige Zeit stehen und gießt sie sodann in Wasser, so fällt ein gelber, pulveriger Niederschlag, der gegen 240° schmilzt. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Aceton erhält man daraus das Dinitroprodukt rein; es schmilzt dann konstant bei 217°.

0,1573 g Substanz gaben 0,3104 g CO<sub>2</sub> und 0,0466 g H<sub>2</sub>O.

0,2525 g Substanz gaben 0,4997 g CO<sub>2</sub> und 0,0744 g H<sub>2</sub>O.

0,1479 g Substanz lieferten 31,0 ccm N bei 18° und 714 mm Druck.

Berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:

C = 54,02

H = 2,89

N = 22,50

Gefunden:

53,82      53,97 %

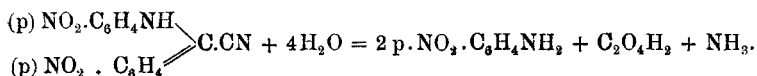
3,29      3,27 „

22,71      — „

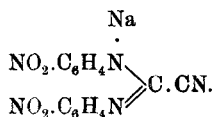
Dinitrohydrocyancarbodiphenylimid ist nahezu unlöslich in Chloroform, Petroläther, Benzol und Methylalkohol, sehr schwer löslich in Äther, leichter löslich in Äthylalkohol, Aceton, Eisessig und Pyridin. Es existiert in zwei Modifikationen, die beide bei 217° unter Zersetzung schmelzen. Die eine — labile — besteht aus durchsichtigen, grünlich-gelben rhombischen Blättchen oder Tafeln und wird im allgemeinen erhalten, wenn man eine verdünnte Lösung langsam kristallisieren läßt. Die zweite Modifikation besteht aus dünnen, blaßgelben, verfilzten Nadeln und entsteht — wenigstens vorzugsweise — wenn eine konzentrierte Lösung rasch kristallisiert. Erhitzt man die in Blättchen kristallisierende Modifikation vorsichtig für sich, so werden die Blättchen gegen 110° trübe und sind nun offenbar in die zweite Modifikation übergegangen. Eine zweite Art, die Blättchen in die Nadeln zu verwandeln, besteht darin, daß man sie mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Lösungsmittel, z. B. Aceton, Alkohol oder am besten Essigsäureäthylester kocht. Ist in diesem Falle ein gewisser Sättigungsgrad erreicht, so werden die ungelöst gebliebenen Blättchen plötzlich undurchsichtig,

während die Lösung rasch den größten Teil des gelösten Produktes in Form der blaßgelben, voluminösen Nadeln ausscheidet. Letztere sind bedeutend schwieriger löslich, als die Blättchen, und um jetzt eine Lösung zu erzielen, ist etwa die doppelte bis dreifache Menge Lösungsmittel erforderlich. Eine derartige Lösung scheidet beim Erkalten den gelösten Körper teils in Blättchen, teils in Nadeln aus.

Die Stellung der Nitrogruppen im Dinitrohydrocyan-carbodiphenylimid ergibt sich aus seiner Spaltung in p-Nitrophenyloxamid und p-Nitroanilin, wenn man die Lösung des Produktes in konzentrierter Schwefelsäure einige Zeit auf 120°—140° erhitzt. Durch verdünnte Schwefelsäure wird die Substanz bei anhaltendem Kochen vollständig in p-Nitroanilin, Ammoniak und Oxalsäure zerlegt:



Natronlauge verwandelt das nitrierte Hydrocyan-carbodiphenylimid in eine intensiv rot gefärbte Natriumverbindung, offenbar von der Konstitution



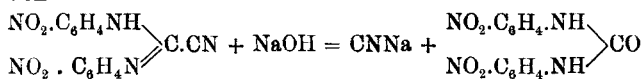
Durch verdünnte Salzsäure und auch schon bei anhaltendem Waschen mit Wasser wird dieselbe unter Rückbildung von Nitril wieder zerlegt.

Erhitzt man das Dinitrohydrocyan-carbodiphenylimid mit Natronlauge, so erhält man neben kleinen Mengen von Ammoniak und p-Nitroanilin in der Hauptsache ein Gemisch zweier Körper, von denen der eine als p-Dinitrodiphenylharnstoff<sup>1)</sup> identifiziert werden konnte. Derselbe läßt sich isolieren, indem man ihn durch wiederholtes Umkristallisieren des ursprünglichen Gemisches aus Aceton zunächst annähernd von dem leichter löslichen beigemengten Produkt trennt, das bis jetzt nicht näher untersucht wurde, und sodann durch Subli-

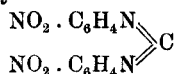
<sup>1)</sup> Struve, Radenhausen, dies Journ. [2] 52, 233 (1895); Manuelli-Ricca Rosellini, Gazz. chim. ital. 29, II, 132 (1899); Vittenet, Bull. soc. chim. (III) 21, 149 (1899).

mation und darauf folgendes Umkristallisieren aus Pyridin vollends reinigt. Sublimiert bildet er spießförmige, bei 300° noch nicht geschmolzene Kristalle, wie man sie ganz gleichartig auch durch Sublimation eines synthetisch aus Phosgen und p-Nitroanilin dargestellten Präparates gewinnt.

Die Reaktion, durch welche der Dinitrodiphenylharnstoff unter den angegebenen Bedingungen aus Dinitrohydrocyan-carbodiphenylimid entsteht, ist noch nicht aufgeklärt. Festgestellt wurde nur, daß auch das Hydrocyan-carbodiphenylimid beim Kochen mit Alkalien eine anscheinend analoge Umwandlung erfährt. Sieht man von den gebildeten Nebenprodukten ab, so läßt sich die Reaktion am einfachsten durch das Schema:



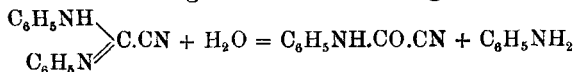
zum Ausdruck bringen, wobei man intermediär die Bildung von Dinitrocarbodiphenylimid:



annehmen kann.

#### Phenyloxaminsäurenitril, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.CO.CN}$ .

In früheren Kapiteln wurde mitgeteilt, daß das Amid des Hydrocyan-carbodiphenylimids sowie dessen Dinitroderivat unter dem Einfluß verdünnter Schwefelsäure die Gruppen:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^-$  bzw.  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}^-$  abspalten und in Phenyloxamid bzw. p-Nitrophenyloxamid übergehen. Fand eine analoge Spaltung auch beim Hydrocyan-carbodiphenylimid statt, so mußte aus demselben gemäß der Gleichung:



Phenyloxaminsäurenitril — ein bis jetzt unbekannter<sup>1)</sup> Körper entstehen. Dies veranlaßte uns, die in Rede stehende Spaltung zu versuchen.

<sup>1)</sup> Kurze Zeit nach Beendigung unserer Versuche haben Dieckmann und Kämmerer das Phenyloxaminsäurenitril (Cyanformanilid) durch Anlagerung von Blausäure an Phenylisocyanat dargestellt (vgl. Ber. 38, 2977). Die von ihnen gegebene Beschreibung des Produktes ergänzt unsere eigenen Beobachtungen in verschiedenen, von uns nicht studierten Richtungen.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird Hydrocyanarbodiphenylimid durch verdünnte Schwefelsäure wenigstens bei kurzer Dauer der Einwirkung nicht angegriffen. Erhitzt man dagegen, so wird es rasch voluminös und gelblich und schmilzt dann zu einem gelbbraunen Öl, während ein anderer Teil in Lösung geht. Durch Zugabe von genügend Säure kann man es dahin bringen, daß das Öl beim Kochen allmählich ganz verschwindet und eine klare, schwach gelblich gefärbte Lösung entsteht. Läßt man dieselbe erkalten, so scheidet sich ein weißer, voluminöser Niederschlag aus, der aus haarförmig gekrümmten, seidenglänzenden Nadeln besteht. Der Niederschlag ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, etwas weniger leicht in Chloroform und Eisessig, schwer in Benzol, sehr schwer in Petroläther. Er schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Essigäther oder Äther-Petroläther unter Abspaltung von Blausäure und vorausgehender starker Sinterung bei 128°. In diesem Niederschlag liegt das erwartete Phenylloxaminsäurenitril vor.

0,2118 g Substanz gaben 0,5107 g CO<sub>2</sub> und 0,0815 g H<sub>2</sub>O.

0,1930 g Substanz lieferten 32,9 ccm N bei 13° und 729 mm Druck.

Berechnet für C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O:

C = 65,75

H = 4,11

N = 19,18

Gefunden:

65,76 %

4,27 „

19,31 „.

In dem Filtrat vom Phenylloxaminsäurenitril kann durch Übersättigen mit Alkali und Destillation mit Wasserdampf eine erhebliche Menge Anilin nachgewiesen werden. Die vorausgesetzte Spaltung des Hydrocyanarbodiphenylimids findet also beim Kochen desselben mit verdünnter Schwefelsäure tatsächlich statt.

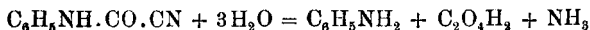
#### Verhalten des Phenylloxaminsäurenitrils.

Konzentrierte Schwefelsäure löst Phenylloxaminsäurenitril schon in der Kälte leicht auf. Erwärmt man die Lösung, so findet Verseifung des Nitrils zu Phenylloxamid statt, welches sich beim Eingießen der Lösung in Wasser als weißer, bei 224° schmelzender Niederschlag abscheidet.

Natronlauge wirkt bei gewöhnlicher Temperatur zunächst nur lösend ein. Erwärmt man, so wird die Lösung infolge



der Abspaltung von Anilin trübe und es macht sich starker Ammoniakgeruch bemerkbar. Da gleichzeitig in der mit Essigsäure angesäuerten Lösung durch Chlorcalcium Oxalsäure nachweisbar ist, so findet offenbar Spaltung im Sinne der Gleichung:



statt.

Erhitzt man Phenylloxaminsäurenitril mit Wasser, so tritt Geruch nach Blausäure auf, und es erfolgt eine Umwandlung des Nitrils in einen neuen Körper, der aus Alkohol in langen durchsichtigen Prismen vom Schmelzp.  $235^\circ$  erhalten wird und nichts anderes ist, wie Diphenylharnstoff.

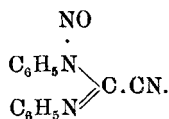
0,1945 g Substanz gaben 0,5244 g  $\text{CO}_2$  und 0,1001 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1938 g Substanz lieferten bei  $18,5^\circ$  und 706 mm Druck 24,2 cem N.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ :	Gefunden:
C = 73,59	73,53 %
H = 5,66	5,72 „
N = 13,20	13,34 „

Die Bildung des Diphenylharnstoffs vollzieht sich, wie nachgewiesen wurde, unter Abspaltung von Blausäure und Kohlensäure. Primär entsteht dabei unter Berücksichtigung der Untersuchungen von Dieckmann und Kämmerer offenbar Phenylisocyanat.

#### Nitrosocyanarbodiphenylimid,



Dieses Produkt entsteht, wenn in eine kalt gesättigte Lösung von Hydrocyanarbodiphenylimid in Eisessig so lange eine konzentrierte wäßrige Lösung von Natriumnitrit eingetragen wird, bis Ausscheidung eines gelb gefärbten kristallinen Niederschlages beginnt, und die Reaktionsflüssigkeit dann mehrere Stunden lang stehen bleibt. Man erhält das Nitroso-Produkt auf diese Weise in derben, gelben Kristallen, die bei  $117^\circ$ — $118^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Es ist hauptsächlich in der Wärme sehr unbeständig und wird bei Versuchen, es

umzukristallisieren, unter Abspaltung der Nitrosogruppe und Rückbildung von Hydrocyancarbodiphenylimid zersetzt.

0,1871 g Substanz gaben 0,4532 g  $\text{CO}_2$  und 0,0694 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,2646 g Substanz lieferten 53,1 ccm N bei  $11^\circ$  und 713 mm Druck.

Berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$ :

C = 67,20

H = 4,00

N = 22,40

Gefunden:

66,61 %

4,12 „

22,43 „

Infolge der leichten Abspaltung der Nitrosogruppe verhält sich die Substanz bei ihren Reaktionen im wesentlichen wie Hydrocyancarbodiphenylimid.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Produkt beim Erwärmen unter Bildung des dem Hydrocyancarbodiphenylimid entsprechenden Säureamids.

Mit verdünnter Schwefelsäure entsteht beim Kochen Phenylloxaminsäurenitril.

Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge entsteht unter Abspaltung von salpetriger Säure und Cyanwasserstoff Diphenylharnstoff; daneben tritt ein intensiver Geruch nach Isonitril auf.

München, den 13. Juni 1906.