**Arbeiten aus dem organisch-chemischen Laboratorium
der technischen Hochschule zu Dresden, mitgetheilt von
Prof. R. Schmitt.**

**VII. Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf
Pikraminsäure;**

von

Franz Rudolf.

Die Erkenntniss, dass chemische Reactionen durch die an der Umsetzung nicht theilnehmenden Atome im Molekül beeinflusst werden, führte in den letzten Jahren zu einer Reihe systematischer Arbeiten über diese Erscheinung, welche von Lellmann „chemische Influenz“ benannt wurde.

In dieses Gebiet gehören auch einige Arbeiten, welche im Dresdner Laboratorium über die Einwirkung von Carbonylchlorid¹⁾ und Thiocarbonylchlorid²⁾ auf Amidophenole ausgeführt wurden. Orthoamidophenol condensirt sich mit Carbonylchlorid unter Ringbildung zu Carbonyl-o-amidophenol nach der Gleichung:

Ich versuchte, um festzustellen, ob durch weitere Substitutionen im Benzolkern der Amidophenole diese Reaction mit Carbonylchlorid beeinflusst werde, den Verlauf derselben bei der Pikraminsäure zu studiren.

Die Pikraminsäure wurde nach der Vorschrift von Girard³⁾ aus Pikrinsäure dargestellt. Die käufliche Pikraminsäure zeigte keinen deutlichen Schmelzpunkt; wurde jedoch dieselbe mit Aether extrahirt, so hinterblieb nach dem Abdestilliren des Aethers reine Pikraminsäure: kleine, schief abgeschnittene Prismen vom Schmelzp. 168°—169° (uncorr.). Nach Stuckenberg liegt der Schmelzp. bei 168°—170° (siehe Handbuch von Beilstein), während Girard 165° angiebt.

¹⁾ Schmitt, dies Journ. [2] 37, 28.

²⁾ Seidel, das. 42, 449; von Chemicki, das. 42, 440.

³⁾ Ann. Chem. 88, 281.

Durch frühere Versuche war im Schmitt'schen Laboratorium constatirt worden, dass bei niedrigen Temperaturen keine Reaction zwischen Pikraminsäure und Chlorkohlenoxyd eintritt. Ich vollzog die Einwirkung in folgender Weise: je 10 Grm. reiner, fein zerriebener Pikraminsäure wurden mit einer 15procent. Lösung von COCl_2 in Chloroform in Glasröhren eingeschlossen, gut durchgeschüttelt und 4—5 Stunden lang auf 130° — 140° erhitzt. Die rothe Farbe der Pikraminsäure war alsdann verschwunden, und das Produkt bildete eine gelbgraue, krystallinische Masse. Beim Oeffnen der Röhren entwich unter grossem Drucke massenhaft Salzsäuregas neben dem nicht verbrauchten Carbonylchlorid. Zur vollständigen Entfernung des letzteren wurde die Masse auf dem Wasserbade erwärmt. Die Unlöslichkeit des Reactionsproduktes in Chloroform gestattet, dasselbe durch Auswaschen mit letzterem von etwas Harz zu befreien, worauf durch einmaliges Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser bereits ein analysenreines Material erhalten wird. Eine geringe Zersetzlichkeit desselben durch heisses Wasser kennzeichnet sich durch Rothfärbung des letzteren. Das Präparat wurde durch Absaugen möglichst vom Wasser befreit und im Luftbade bei 110° getrocknet. Aus 180 Grm. Pikraminsäure erhielt ich 152,8 Grm. des ein Mal aus Wasser umkrystallisirten, vollständig reinen Produktes vom Schmelzp. 222° — 223° (uncorr.), dessen Analyse folgende Werthe ergab:

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_5$:
C	37,55	37,24	—	37,33 %
H	1,40	1,66	—	1,33 „
N	—	—	18,87	18,67 „

Auf Grund der so gefundenen empirischen Zusammensetzung des Einwirkungsproduktes muss man die Reactions-
gleichung formuliren:

Die angegebene Ausbeute entspricht $75,1\%$ der nach dieser Gleichung möglichen. Die Reaction gestaltet sich hier anders als beim o-Amidophenol (S. 425), da unter den eingehaltenen Bedingungen die Ausbeute nicht durch Bildung

von salzsaurem Salz des Dinitroamidophenols beeinträchtigt werden kann, indem nämlich das salzsaure Salz der Pikraminsäure schon bei 80° zerfällt, so dass also bei der Reactions-temperatur 130°—140° die gesammte Pikraminsäure dem Angriffe des Carbonylchlorids ausgesetzt ist. Dem Produkte kommt, wie im Folgenden erwiesen werden wird, die Constitution eines Isocyansäure-oxydinitrophenylesters:

zu, weshalb ich bereits von jetzt ab diesen Körper kurzweg als „Isocyanat“ bezeichnen werde.

Das Isocyanat ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, aus welchem es beim langsamen Erkalten in hellbraunen, bisweilen nahezu weissen Spiessen auskrystallisirt, welche man einige Centimeter lang erhalten kann. Auch sehr kleine Krystalle lassen unter dem Mikroskope stets die für das Isocyanat charakteristische, schräg abgeschnittene Prismenform erkennen. Leichter als in Wasser ist das Isocyanat in Aethyl- und in Methylalkohol löslich, ferner in Aether, Aceton, in conc. Salzsäure und sehr leicht in Essigsäure, wenig löslich in Benzol und unlöslich in Chloroform. Sowohl wässrige als alkoholische Lösung reagiren sauer. Das trockne, vollkommen luftbeständige Präparat wird durch Ammoniakgas sofort gelb, bei längerer Einwirkung roth gefärbt.

Durch mehrstündiges Kochen mit Wasser wird das Isocyanat in Pikraminsäure zurückverwandelt, worauf die bereits erwähnte Rothfärbung des Wassers beim Umkrystallisiren des Isocyanats zurückzuführen ist. Viel schneller vollzieht sich diese Rückbildung, wenn man das Isocyanat mit Wasser im geschlossenen Rohre auf etwa 100° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entweicht Kohlensäure, so dass also die Zerlegung des Isocyanats nach der Gleichung erfolgt:

M o m e n t a n erfolgt diese Zersetzung bei Anwendung heisser, wässriger Aetzalkalilösungen. Weniger energisch

wirken die Aetzalkalien bei gewöhnlicher Temperatur, ebenso die kohlensauen Alkalien. Schüttelt man z. B. das Isocyanat mit wenig Natronlauge oder noch besser mit Sodalösung, so erfolgt nicht sofort vollständige Lösung, sondern als Zwischenprodukt tritt ein in Sförmig gekrümmten, mikroskopischen Haarbüscheln krystallisirender Körper in der tiefrothen Flüssigkeit auf, welcher bei längerer Berührung mit letzterer verschwindet. Wird er jedoch sofort abfiltrirt und mit wenig Wasser ausgewaschen, so zeigt er gelbe Farbe und erweist sich als das Natriumsalz des Isocyanats; denn beim Uebergiessen mit Säuren wird letzteres daraus gewonnen.

Wegen der Leichtlöslichkeit dieser Alkalisalze können sie aus wässriger Lösung nicht isolirt werden; hingegen gelingt ihre Isolirung, wenn man in die schnell bereitete, kalte, alkoholische Lösung des Isocyanats die berechnete Menge titrirter alkoholischer Alkalilauge einfließen lässt. Es scheidet sich das gelbe bis gelbbraune Alkalisalz aus der rothen Flüssigkeit aus, das Kaliumsalz sofort, das Natriumsalz erst nach längerem Stehen. Man wäscht sie mit absolutem Alkohol aus und trocknet sie im Luftbade bei 110°.

Bei der Analyse, sowohl dieser wie aller übrigen in dieser Arbeit beschriebenen Metallsalze, muss man stets zunächst den organischen Bestandtheil durch Erwärmen mit wenig conc. Salpetersäure zerstören, da sie sämtlich infolge der Anwesenheit der Nitrogruppen beim trocknen Erhitzen verpuffen.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7N_3O_6H_2K$:
K	14,72	14,83 %.
		Berechnet für $C_7N_3O_6H_2Na$:
Na	9,05	9,31 %.

Die Ausbeute ist aus Gründen, welche weiter unten erörtert werden, nicht ganz die theoretische.

Aus der wässrigen Lösung dieser Alkalisalze wird durch Silbernitrat ein Silbersalz in Form einer gelben, schleimigen oder gallertartigen Masse, durch Chlorbaryum ein Baryumsalz in rothen, amorphen Flocken gefällt.

Durch die Existenzfähigkeit von Salzen documentirt das Isocyanat seinen sauren Charakter; dasselbe verdrängt sogar die Kohlensäure aus ihren Alkalisalzen. Bei der später veri-

ficirten Isocyanstructur musste eben das aus der Pikraminsäure stammende Phenolhydroxyl noch vorhanden sein und somit dem Isocyanate saure Eigenschaften verleihen, so dass den

Salzen die allgemeine Constitutionsformel $C_6H_2(NO_2)_2 \begin{matrix} \text{OR} \\ \diagdown \\ N=CO \end{matrix}$ zukommt.

1. Verhalten des Isocyanats gegen Ammoniak.

Anders als gegen die nichtflüchtigen Alkalien verhält sich das Isocyanat gegen Ammoniak, und zwar ist es gleichgültig, ob man wässriges oder alkoholisches Ammoniak anwendet — in beiden Fällen bildet sich sofort unter Addition zweier Moleküle Ammoniak das Ammonsalz eines Harnstoffs nach der Gleichung:

Aus der rothen ammoniakalischen Lösung wird durch Ansäuern mit Salzsäure oder Essigsäure der freie Oxydinitrophenylharnstoff, das Uramidodinitrophenol:

als gelber Körper ausgeschieden. Verdünnt man vor dem Ansäuern mit Salzsäure die Lösung des Isocyanats in Ammoniak mit siedend heissem Wasser so stark, dass die Salzsäure nicht sofort eine Fällung bewirkt, so scheidet sich beim Erkalten der Harnstoff in deutlichen gelben Nadeln aus, während er aus der kalten Lösung nur in mikroskopischen, zum Theil zu Flocken verfilzten, prismatischen Nadeln gefällt wird.

Er ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, so dass man ihn leicht durch Auswaschen von der letzten Spur Salzsäure und Chlorammon befreien kann. Im Schmelzröhrchen bräunt er sich bei 182°—190° und schmilzt undeutlich erst gegen 220°. Er ist schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol, sehr leicht in Eisessig, aus welchem er beim Verdünnen mit Wasser wieder gut krystallisirt ausfällt. Ein einmaliges Fälln aus der Lösung des reinen Ammonsalzes durch Salzsäure genügt indessen vollständig, um ein analysenreines Präparat zu erhalten.

430 Rudolf: Einw. v. Chlorkohlenoxyd auf Pikraminsäure.

Gefunden:		Berechnet für
		$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$:
C	34,84	34,71 %
H	2,55	2,48 „

Es gelingt nicht, den Harnstoff aus heissem Wasser umzukrystallisiren, weil er dabei theilweise eine eigenthümliche, rückläufige Zersetzung zu Isocyanat erleidet, von welchem der unverändert gebliebene Harnstoff schwer zu trennen ist. Bei der Schwerlöslichkeit des Harnstoffs muss man mit einer reichlichen Menge Wasser mehrmals aufkochen, um schliesslich eine rothe Lösung zu erhalten, aus welcher sich nach dem Erkalten, je nach Concentration und Kochdauer entweder ein gelblicher Körper, welcher als Isocyanat charakterisirt wurde, oder das in rothen, mikroskopischen Nadeln krystallisirende Ammonsalz desselben, beide jedoch nur in geringer Menge, ausscheiden. Letzterem ist häufig noch etwas Ammonsalz des Harnstoffs beigesellt. In der Lösung sind ebenfalls beide Ammonsalze enthalten.

Der Vorgang der Rückbildung des Isocyanats aus dem Harnstoffe wird durch Ammoniakverlust des letzteren hervorgerufen:

Gleichwohl kann Ammoniakentwicklung nie beobachtet werden, weil dieses sowohl vom Isocyanat als von dem noch unzersetzt in Lösung befindlichen Harnstoffe unter Bildung der betreffenden Ammonsalze,

gebunden wird, wobei noch zu bemerken ist, dass ersteres bei erneutem Kochen mit Wasser dann sein Ammoniak verliert und das freie Isocyanat hinterlässt.

Das Harnstoff-Ammonsalz krystallisirt aus genügend concentrirter, wässriger oder ammoniakalischer Lösung in sehr charakteristischen, kleinen, dicken, rothen Prismen. Am leichtesten gewinnt man es, indem man das Isocyanat in möglichst wenig verdünntem, heissen Ammoniak löst und die Lösung

langsam erkalten lässt. Stellt man es durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak in die gut gekühlte alkoholische Lösung des Isocyanats dar, so färbt sich gleich im Beginne der Operation die Lösung roth, und das Salz scheidet sich, besonders nach längerem Stehen, in mikroskopischen, quadratischen, im durchfallenden Lichte gelben, im reflectirten rothen Blättchen aus. Die Mutterlauge liefert nach dem Abblasen des Alkohols durch einen Luftstrom den Rest des Salzes; der Alkohol darf nicht abdestillirt werden, weil dabei das Salz in einen gelben Körper übergeht. Das so dargestellte Salz nimmt beim Umkrystallisiren aus schwach ammoniakhaltigem Wasser die zuerst erwähnte Krystallform an. Ueber Kalk getrocknet, erfuhr es beim mehrstündigen Verweilen im Trockenschranke bei 110° keine Gewichtsabnahme. Im Schmelzröhrchen beginnt es bei 185° seine rothe Farbe zu verlieren.

Die Analysen stimmen auf die Formel:

Gefunden:			Berechnet für
1.	2.		
		$C_6H_2(NO_2)_3$	$\begin{matrix} \text{ONH}_4 \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix} :$
C	31,94	—	32,43 %
H	3,73	—	3,48 „
N	—	26,84	27,03 „.

Man kann das Ammoniak in dem Salze nicht direct als solches durch Destillation mit verdünnter Natronlauge bestimmen, weil letztere beim Kochen nicht nur den als NH_4 vorhandenen Stickstoff abspaltet, sondern tiefere Zersetzungen des Harnstoffs herbeiführt.

Die leichte Darstellbarkeit des Ammonsalzes empfiehlt dasselbe besonders zur Gewinnung des reinen Harnstoffs.

Die Lösungen des Harnstoffs in heissen Alkalilaugen haben die Eigenschaft, nach dem Erkalten zu Gallerten zu erstarren, wenn sie nicht sehr stark verdünnt werden. Auch das Baryumsalz war nur schwierig gut krystallisirt zu erhalten. Ich stellte dasselbe dar durch Versetzen einer heissen wässrigen Lösung des Ammonsalzes mit Chlorbaryum. Nur ein einziges Mal erhielt ich eine kleine Portion von durchweg schön krystallisiertem Salz in seidenglänzenden, rothen, zu Bündeln vereinigten Nadeln. Lufttrocken analysirt, stimmte ihr Baryumgehalt auf ein 5 Mol. Krystallwasser haltendes Salz. Zur Bestimmung

des Wassers stand nur noch eine sehr kleine Portion (0,148 Grm.) zur Verfügung, welche im Luftbade auf 150° erwärmt wurde.

Gefunden:			Berechnet für
1.	2.	3.	$\left\{ \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{array} \right\}_2 \text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}:$
Ba	19,22	19,39	—
H ₂ O	—	—	12,84
			13,30 %
			12,70 „.

Der Oxydinitrophenylharnstoff ist identisch mit einem von P. Griess¹⁾ als „Uramidodinitrophenylsäure“ beschriebenen Körper, welchen er erhielt durch Einrühren von Pikraminsäure („Amidodinitrophenylsäure“) in schmelzenden Harnstoff. Im Handbuche von Beilstein, 2. Aufl. 2, 475 ist derselbe als Harnstoff (Uramidodinitrophenol) aufgeführt, und seine Bildung durch die Reaktionsgleichung erläutert:

Ich wiederholte die Griess'sche Darstellungsweise mit dem Unterschiede, dass ich zunächst das Ammonsalz der „Uramidodinitrophenylsäure“ isolirte, indem ich den ersten Auszug der Schmelze mit heissem, verdünnten Ammoniak für sich erkalten liess. Das Salz glich nach Farbe und Krystallform vollständig dem Ammonsalze meines Harnstoffs. Die freie „Uramidodinitrophenylsäure“ wird aus den stark verdünnten, ammoniakalischen Lösungen durch Salzsäure in gelben, aus verfilzten, mikroskopischen Nadeln zusammengesetzten Flocken gefällt. Ein analysenreines Präparat erhält man am besten aus dem vorher isolirten Ammonsalze oder auch aus dem schwerer löslichen Baryumsalze.

Gefunden:			Berechnet für
1.	2.		$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$
C	34,43	—	34,71 %
H	2,64	—	2,48 „
N	—	23,36	23,14 „.

Von besonderem Interesse und die Identität beweisend ist die Thatsache, dass sich der Griess'sche Uramidokörper gegen

¹⁾ Dies. Journ. [2] 5, 1.

siedendes Wasser genau so verhält wie mein Oxydinitrophenylharnstoff (vergl. S. 430). Man kann daher auch, vom Griess'schen Körper ausgehend, in sehr bequemer Weise zum Isocyanat gelangen, wenn man in folgender Weise verfährt: Man löst die Griess'sche Säure in der gerade nöthigen Menge siedenden Wassers, säuert die Lösung mit conc. Salzsäure an und dampft sie auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen ein, wobei man dafür zu sorgen hat, dass sie stets sauer bleibt. Es hinterbleibt dann das Isocyanat als hellbraune Krystallmasse, welche man aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die Krystalle zeigen unter dem Mikroskope die für das Isocyanat charakteristische Form, schmelzen bei 222° — 223° und gaben, mehrmals umkrystallisirt, folgendes Analysenresultat:

Gefunden:		Berechnet für
		$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{N}=\text{CO} \end{cases}$
C	37,38	37,33 %
H	1,65	1,33 „

Dem gegenüber fällt es allerdings auf, dass Griess seine „Uramidodinitrophenylsäure“ aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Aus dem Uramidodinitrophenol stellte Griess¹⁾ durch Reduction mit Ammoniumsulfid eine „Amidouramidonitrophenylsäure“, $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4$, dar. Die Verbindungen derselben mit Säuren schildert er als sehr umsetzungsfähig, indem sie sich beim Kochen ihrer wässrigen Lösungen alsbald unter Ammoniakentwicklung und Bildung einer neuen Säure, der „Amidocarboxamidonitrophenylsäure“, $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4$, zersetzen, welche er mit Zinn und Salzsäure weiter zur „Diamidocarboxamidophenylsäure“, $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$, reducirte.

Die Bildung der ersteren erläutert er durch die Gleichung:

Diese Zersetzung entspricht also ganz dem Zerfalle des Uramidodinitrophenols in Isocyanat und Ammoniak (vergl. S. 430), weshalb mit grosser Wahrscheinlichkeit auch die Griess'schen „Carboxamidophenole“ als Isocyanate aufzufassen sind:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 5, 2.

Das von Griess studirte Verhalten der beiden Verbindungen gegen Säuren und Basen wird vollkommen durch diese Constitutionsformeln erklärt.

2. Verhalten des Isocyanats zu Anilin.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher Ammoniak auf das Isocyanat reagirt, lag es nahe, auch die Reaction mit einigen aromatischen Basen zu untersuchen, insbesondere mit Anilin, da dieses Reagens sich bereits als sehr werthvoll für die Ermittlung der Constitution der Condensationsprodukte von Carboxylchlorid mit Amidophenolen erwiesen hat.

In der Absicht, zu einem Mol. Isocyanat, ebenso wie 2 Mol. Ammoniak, auch 2 Mol. Anilin zu addiren, also das Anilinsalz eines Diphenylharnstoffs darzustellen, wurde eine abgewogene Menge Isocyanat in ätherischer Lösung mit der auf 2 Mol. berechneten Menge Anilin versetzt. Selbst nach mehrtägigem Stehen erfolgt indessen aus der tiefrothen Flüssigkeit keine Ausscheidung; zwar hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Aethers ein rother Körper, dieser kann jedoch wegen seiner Leichtlöslichkeit in allen in Betracht kommenden Lösungsmitteln nicht rein isolirt werden.

Hingegen wurde ein Oxydinitrophenyl-phenylcarbamid, das Produkt der Addition von 1 Mol. Anilin zu 1 Mol. Isocyanat in folgender Weise gewonnen. Das Isocyanat wurde in heissem Anilin gelöst, und die Lösung mit concentrirter Salzsäure zur Bindung des überschüssigen Anilins versetzt. Man erhält einen dicken, orangefarbigten Brei, welchem durch Einrühren in eine grosse Menge siedend heisser verdünnter Salzsäure das salzsaure Anilin vollständig entzogen wird. Die gelbe, amorphe Masse wird lufttrocken entweder aus siedendem Eisessig,

welcher nach Eintritt der Lösung durch heisses Wasser verdünnt wird, oder aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Der neue Harnstoff wird dann in gleichmässigen, mikroskopischen, rothen Prismen erhalten, welche sich im Schmelzröhrchen erst über 200° zersetzen, daher im Luftbade bei 110° getrocknet werden können. Die Analyse stimmt auf den Oxydinitrophenyl-phenyl-

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{NH} \cdot \text{CONHC}_6\text{H}_5 \end{array}$
C	48,69	48,74	—	49,06 %
H	3,29	3,10	—	3,15 „
N	—	—	18,05	17,61 „

Er ist äusserst leicht löslich in Anilin (mit tiefrother Farbe) und in Aceton, schwerer in Aether; trotzdem gelingt es nicht, aus der Anilininlösung durch Aether den Harnstoff auszufällen. Dies weist neben der rothen Farbe darauf hin, dass sich in der Anilininlösung das Anilinsalz des Harnstoffs befindet, welches demnach in Aether leicht löslich sein muss; der Harnstoff selbst ist schwer löslich und färbt den Aether nur gelb bis hellroth. — Durch dieses Verhalten des Diphenylharnstoffs gegen Anilin wird die schon constatirte Unmöglichkeit, das Anilinsalz desselben zu isoliren, bestätigt.

Aber auch durch die glatte Addition eines Moleküls Anilin ist das Condensationsprodukt von Carbonylchlorid mit Pikraminsäure in so auffälliger Weise von dem Verhalten des Carbo-nylamidophenols gegen Anilin¹⁾ verschieden, dass für ersteres

eine Carbonylamidophenolstructur, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}$, aus-
geschlossen ist.

3. Verhalten des Isocyanats gegen Phenylhydrazin.

Hier gelang es, das Phenylhydrazinsalz eines Phenylhydrazinharnstoffs als vollkommenes Analogon zu dem mit Ammoniak erhaltenen Ammonsalze darzustellen.

¹⁾ von Chelmicki, dies. Journ. [2] 42, 440.

Fügt man zu der ätherischen Lösung des Isocyanats die berechnete Menge Phenylhydrazin, so scheiden sich nach längerem Stehen orangefarbige, glänzende Blättchen aus, welche von der Mutterlauge getrennt, mit Aether ausgewaschen und über Kalk oder Schwefelsäure getrocknet werden. Aus der Mutterlauge kann durch Abdestilliren des Aethers der gelöst gebliebene Theil des Salzes erhalten werden. Dasselbe zersetzt sich im Schmelzröhrchen gegen 130° , ist unlöslich in Wasser, beim Kochen damit scheint es Phenylhydrazin abzuspalten; leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Benzol und Petroläther. Beim Uebergiessen mit Salzsäure färbt es sich sofort gelb; im Luftbade auf 120° erhitzt, verliert es Phenylhydrazin und es bleibt ein schmutzig gelber Körper zurück.

Die Analysen stimmen auf das Phenylhydrazinsalz eines Oxydinitrophenylhydrazinharnstoffs.

Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_6H_2(NO_2)_2 \begin{cases} OH, NH_2.NHC_6H_5 \\ NH.CO.NH.NHC_6H_5 \end{cases} :$
C	51,63	51,76	—	51,70 %
H	4,68	4,52	—	4,31 „
N	—	—	22,70	22,22 „

Jedenfalls ist es überraschend, dass gerade dieser Phenylhydrazinharnstoff ein Phenylhydrazinsalz zu bilden vermag, während es mir bei der Pikraminsäure nicht gelang, ein solches zu isoliren, obwohl es in ätherischer Lösung zu existiren scheint. Man kennt nur Verbindungen des Phenylhydrazins mit Phenolen, die einen entschieden sauren Charakter haben, wie Pikrinsäure.¹⁾

Dem Salze $C_6H_2(NO_2)_2 \begin{cases} OH, NH_2.NHC_6H_5 \\ NH.CO.NH.NH.C_6H_5 \end{cases}$ wird durch Kochen mit Aethylalkohol oder beim Uebergiessen mit concentrirter Salzsäure leicht das am Hydroxyl angelagerte Molekül Phenylhydrazin entzogen; dasselbe erfolgt auch schon, nur schwieriger, beim andauernden Kochen mit Aether.

Den hierbei resultirenden, freien Phenylhydrazinharnstoff kann man leichter und schneller unter Umgehung der

¹⁾ E. Fischer, Ann. Chem. 190, 85.

Isolirung des Phenylhydrazinsalzes direct aus dem Isocyanate gewinnen. Man löst das letztere unter Erwärmen auf dem Wasserbade in absolutem Alkohol, kühlt die Lösung sofort ab, fügt wenig mehr als die 2 Mol. entsprechende Menge Phenylhydrazin hinzu und giesst das Gemisch in viel siedend heisse, stark verdünnte Salzsäure ein. Es fällt sofort der Phenylhydrazinharnstoff als gelber, sehr voluminöser Körper (Mikr.: feine Nadelchen) aus, den man nach dem Erkalten der Flüssigkeit von dieser trennt und in siedendem Eisessig löst, aus welchem er nach dem Verdünnen mit heissem Wasser allmählich in kleinen, gelben Nadeln auskrystallisirt. Der Mutterlauge entzieht man durch weiteres Verdünnen mit Wasser den Rest der Verbindung.

Ausser in Eisessig und Alkohol ist dieselbe in Aceton leicht löslich; dagegen sehr wenig löslich in Wasser, in Aether, Benzol und Chloroform. Ammoniak und die Alkalien lösen sie unter Zersetzung mit rother Farbe auf. Sie schmilzt bei 202° — 203° unter Zersetzung.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Verbindung ergab folgende Werthe:

Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{NH.CO.NH.NHC}_6\text{H}_5 \end{cases}$
C	46,87	—	46,85 %
H	3,62	—	3,30 „
N	—	21,28	21,02 „

Hervorgehoben muss werden, mit welcher Leichtigkeit sich der Anilido- und Phenylhydrazinkörper in ätherischer Lösung, bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ bildet, während die betreffenden Anilidokörper des Carbonylamidophenols nur im geschlossenen Rohre unter Druck und bei hoher Temperatur erhalten wurden. Es liefert dies eine weitere Bestätigung dafür, dass das Condensationsprodukt von Carbonylchlorid mit Pikraminsäure ein Isocyanat ist, wie dieses auch durch das im folgenden Abschnitte erörterte Verhalten gegen Alkohole bewiesen wird.

4. Verhalten des Isocyanats zu Aethyl-, resp. Methylalkohol.

Nimmt man zunächst die Isocyanstructur als noch nicht bewiesen an, so muss auch in dem Falle einer Carbonyl- oder einer Carbinolstructur [letztere: $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{C}(\text{OH})$] das Hydroxylwasserstoffatom durch Alkyl vertretbar sein, während bei einem Isocyanate ausser dieser Substitution noch die Addition von 1 Mol. Alkohol in Frage kommt, wenn man, wie gewöhnlich, die Alkytirungsversuche in alkoholischer Lösung vornimmt.

Ich versuchte zunächst die Substitution durch Aethyl. Eine alkoholische Lösung des „Isocyanats“ wurde mit der zur Bildung des Natriumsalzes hinreichenden Menge einer titrirten, alkoholischen Natronlauge versetzt, und sodann mit Jodäthyl 12 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nachdem hierauf das überschüssige Jodäthyl und ein Theil des Alkohols abdestillirt worden waren, wurde die rückständige Lösung in die vier- bis fünffache Menge heissen Wassers gegossen, wobei ein gelber Körper ausfiel. Derselbe wurde nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirt, und zur Reinigung nochmals seine alkoholische Lösung in heisses Wasser eingegossen. Nach dem Erkalten krystallisirt er vollständig aus in seidenglänzenden, gelben Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 152° – 153° (uncorr.). Feucht der Luft ausgesetzt, färben sie sich roth. Sie sind leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, in heissem Aethyl- und Methylalkohol und in Eisessig, unlöslich in Petroläther. Sie lösen sich ferner leicht in verdünnter wässriger Natronlauge, schwerer in Kalilauge, mit tiefrother Farbe, jedoch nicht ohne Zersetzung. Ein einmaliges Aufkochen mit verdünnter (z. B. schon 8procent.) Natronlauge genügt, um als Zersetzungsprodukte pikraminsaures und kohlen-saures Natrium nachweisen zu können. In verdünntem Ammoniak löst sich das vermeintliche Aethylirungsprodukt ebenfalls sehr leicht, wird jedoch durch Salzsäure oder Essigsäure unverändert wieder ausgefällt. Vor der Analyse wurde es im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Bei 120° im Luftbade er-

wärmt, erfuhr es eine fortgesetzte Gewichtsabnahme, ohne sich äusserlich zu verändern. Als es dann von neuem analysirt wurde, ergaben sich dieselben Resultate wie von der im Vacuum getrockneten Probe, so dass als Grund für die Gewichtsabnahme nur Flüchtigkeit der Substanz gelten kann, eine Eigenschaft, welche sie übrigens mit der Pikraminsäure theilt, wie ich mich durch einen Gegenversuch überzeugte.

Die Analysen stiumten nicht auf das einfach äthylirte Isocyanat, $C_6H_2(NO_2)_2 \begin{matrix} \text{OC}_2H_5 \\ \text{N} \text{---} \text{CO} \end{matrix}$, wohl aber auf das Additionsprodukt von 1 Mol. Alkohol zu 1 Mol. Isocyanat, wodurch es wahrscheinlich gemacht wurde, dass das Jodäthyl überhaupt ohne Einwirkung auf das Isocyanat geblieben war und nur der Alkohol damit reagirt hatte. Dies konnte durch den Versuch leicht bestätigt werden. Ich erhielt denselben Körper vom Schmelzpunkte 153° , wenn ich die alkoholische Lösung des Isocyanats mit einem geringen Ueberschusse von alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmte und nach dem Verdünnen mit heissem Wasser mit Salzsäure ansäuerte. Das Jodäthyl war bei dem ersten Aethylirungsversuche nur insoweit theilhaftig, als es das Natrium aus dem Natriumsalze des Isocyanats zu NaJ band. Beim Verdünnen mit Wasser fällt daher sofort das Aethylderivat aus, während bei Abwesenheit von C_2H_5J (zweiter Versuch) ausserdem mit Salzsäure angesäuert werden muss, um das offenbar zur Bildung von Alkalisalzen befähigte Aethylderivat zur Abscheidung zu bringen. Dieser zweite Versuch bringt auch Aufklärung darüber, weshalb bei der Darstellung der Alkalisalze des Isocyanats (S. 428) die theoretische Ausbeute beeinträchtigt wird. — Diese Salze nehmen bei längerem Verweilen in der alkoholischen Flüssigkeit Alkohol auf unter Bildung der Alkalisalze eines Aethylurethans (vergl. die Gleichung unten).

Die Gegenwart des Alkalis beschleunigt zwar die Reaction, ist aber vollkommen entbehrlich. Man kocht entweder das Isocyanat in alkoholischer Lösung mehrere Stunden am Rückflusskühler oder erhitzt es mit Alkohol im geschlossenen Rohre. Wendet man auf 10 Grm. Isocyanat etwa 300 Ccm. absoluten Alkohol an, so ist nach 6—8stündigem Kochen am

440 Rudolf: Einw. v. Chlorkohlenoxyd auf Pikraminsäure.

Rückflusskühler die Bildung des Productes beendet. Beim langsamen Erkaltenlassen krystallisirt es fast vollkommen aus; der Rest wird durch Eingiessen der Mutterlauge in viel Wasser gewonnen. Erhitzt man mit Alkohol im geschlossenen Rohre — ich wandte ebenfalls je 10 Grm. an — 4—5 Stunden lang auf 100° — 120° , so erstarrt der Inhalt zu einer seideglänzenden, gelben Krystallmasse. Beim Oeffnen des Rohres überzeugt man sich, dass bei der Reaction keine Gase aufgetreten sind. Nach dem Auswaschen der röthlichen Mutterlauge mit kaltem Alkohol trocknet man am besten das gut abgesaugte Präparat sofort bei 100° — 110° .

Die Ausbeute kommt der theoretischen gleich, welche sich durch Addition eines Moleküls Alkohol zu einem Molekül Isocyanat berechnet:

Die Analysen ergaben:

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$
C	40,23	39,77	39,95	40,00 %
H	3,49	3,54	3,62	3,32 „.

Mit dieser Constitution des Additionsproductes als

Oxydinitrophenylcarbaminsäure-äthylester,

Oxydinitrophenylurethan, deckt sich auch die Existenzfähigkeit der im Folgenden beschriebenen Salze, sowie sein Verhalten beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre.

3 Grm. Urethan wurden mit concentrirter Salzsäure 7 Stunden lang auf 140° erhitzt. Die Röhre enthielt dann eine rothgelbe Flüssigkeit, in welcher nur wenige Krystallfitter und etwas Harz sichtbar waren. Beim Einhalten der Capillaren in eine nicht leuchtende Bunsenflamme entwichen unter Druck HCl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (grüne Flammenfärbung) und CO_2 , während aus der Lösung nach Abfiltriren des Harzes und Vertheilung der Salzsäure Pikraminsäure isolirt wurde; Urethan war nicht

mehr vorhanden. Die Spaltung verläuft also nach der Gleichung:

Diese sowie die analoge Zersetzung des Urethans mit wässrigem Alkali (S 438) und die grosse Beständigkeit seines Kaliumsalzes gegen alkoholisches Alkali haben gelehrt, dass durch die genannten Reagentien eine Verseifung des Carbinsäureäthylesters nicht herbeigeführt werden kann. Zur Ergänzung wurde noch sein Verhalten gegen Wasser und conc. wässriges Ammoniak geprüft. Mit Wasser kann man es Tage lang, ohne Veränderung zu bewirken, am Rückflusskühler kochen oder mehrere Stunden im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzen; bei 140°—160° tritt Verharzung ein. Durch Erhitzen mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak im Rohre erzielt man nur das Ammonsalz des Urethans.

Das Ammonsalz wird mit quantitativer Ausbeute und ganz rein erhalten, wenn man das Urethan unter Erwärmen auf dem Wasserbade in Alkohol löst und in die noch warme Lösung Ammoniakgas, zuletzt unter Kühlung, bis zur Sättigung einleitet. Nach dem Abdunsten des Alkohols (Abdestilliren zersetzt das Salz theilweise, sobald das überschüssige Ammoniak verflüchtigt ist) erhält man dicke, glänzende, rothe Prismen, welche im Trockenschranke bei 100° anfangen sich unter Gelbfärbung zu zersetzen und bei 135°—140° alles Ammoniak unter Zurücklassung des Urethans verlieren; weshalb sie nur über Kalk getrocknet wurden.

Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \begin{array}{l} \nearrow \text{ONH}_4 \\ \searrow \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$
N	19,69	19,58	19,50 %.

Das Kaliumsalz wurde auf folgende Weise rein dargestellt.

Eine abgewogene Menge Urethan löst man in so viel

442 Rudolf: Einw. v. Chlorkohlenoxyd auf Pikraminsäure.

heissem Alkohol, bis die Lösung beim schnellen Abkühlen keine Ausscheidung gab, und hierauf lässt man eine äusserst verdünnte alkoholische Kalilauge von bekanntem Gehalte einfließen. Bereits als die 1 Mol. KHO entsprechende Menge Lauge sich im Reactionsgefässe befand, setzte sich ein rothes Salz zu Boden, dessen Menge augenscheinlich durch weiter hinzugefügtes Aetzkali nicht vermehrt wurde. Nach sorgfältigem Verdrängen der Mutterlauge durch Alkohol wurde das Salz bei 100° getrocknet und analysirt. Unter dem Mikroskope erkennt man äusserst feine, zu Flocken vereinigte, rothe Nadelchen, leicht löslich in kaltem Wasser, aus welcher Lösung durch Säuren das Urethan wieder ausgefällt wird.

Gefunden:		Berechnet für
		$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \begin{cases} \text{OK} \\ \text{NH.COOCC}_2\text{H}_5 \end{cases} :$
K	12,57	12,62 %.

Silbersalz. Eine Portion des Ammonsalzes wurde, in absolutem Alkohol gelöst, mit derjenigen Menge einer 20 proc. Silbernitratlösung versetzt, welche dem Verhältnisse: 1 Mol. Ammonsalz + 2 Mol. AgNO₃ entspricht, also hinreichen musste, auch den Imidwasserstoff durch Silber zu substituiren. Es schied sich bald ein orangefarbiges Salz ab, dessen Menge sich beim Stehen und öfteren Umschütteln vermehrte. Unter dem Mikroskop erkennt man Nadeln, zum Theil zu Klumpen verfilzt. Nach dem Auswaschen mit Alkohol wurde das Salz aus heissem Wasser umkrystallisirt; man erhält dunkelorangefarbige, federförmige Aggregate, welche beim Trocknen bei 100°—110° rothe Farbe annehmen, ebenso beim langen Verweilen im Exsiccator, während beim Stehen an der Luft die Orangefarbe wieder erscheint.

Aus der Mutterlauge wurde durch Salzsäure viel Chlorsilber gefällt, welchem, wie das Ausschütteln mit Aether zeigte, nur sehr wenig Urethan beigemischt war, ein Beweis einerseits für die Schwerlöslichkeit des Silbersalzes in Alkohol, resp. kaltem Wasser, andererseits dafür, dass ein Theil des hinzugefügten Silbernitrats nicht in Reaction getreten war.

Die Silberbestimmung erfolgte in dem mehrmals aus Wasser umkrystallisirten, bei 130° getrockneten Salze.

Gefunden:		Berechnet für
		$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \begin{cases} \text{OAg} \\ \text{NH.COOCC}_2\text{H}_5 \end{cases} :$
Ag	28,70	28,51 %.

Ein Disilbersalz war demnach nicht darstellbar.

Man kann das Monosilbersalz auch aus der stark verdünnten, wässrigen Lösung des Ammonsalzes durch Einfließenlassen einer verdünnten Silbernitratlösung bereiten. Das schwer lösliche Silbersalz scheidet sich sehr voluminös ab. Beim Trocknen im Luftbade tritt wieder der schon erwähnte Farbenwechsel ein; beim Trocknen grösserer Mengen im Exsiccator zeigen die äusseren Partien bald einen schwarzen Rand.

Wie im vorhergehenden bei der Einwirkung von Jodäthyl auf das Natriumsalz des Isocyanats (siehe S. 438) bereits gefunden wurde, gelingt die Aethylirung des Hydroxyls im Urethan auf diese Weise nicht. Einige weitere Versuche zur Gewinnung eines Aethoxydinitrophenylurethans, welche ebenfalls negativ verliefen, mögen kurz beschrieben werden.

Aus dem sorgsam bereiteten, von Silbernitrat vollkommen befreiten Silbersalze des Urethans wird, wenn es in absolutem Alkohol suspendirt, mit der berechneten Menge Jod- oder Bromäthyl versetzt wird, schon nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur das Silber vollständig als Jod- oder Bromsilber gefällt, während sich darüber bisweilen die gelben Nadeln des unveränderten Urethans abscheiden, die aber stets beim Verdunsten oder Einengen der vom Halogensilber abfiltrirten alkoholischen Lösung erscheinen. Charakterisirt wurden sie durch Mikroskop, Schmelzpunkt, Ammon- und Silbersalz.

Ein Gegenversuch mit dem ebenfalls äusserst sorgfältig dargestellten und auf Reinheit geprüften Silbersalze der Pikraminsäure führte zu demselben negativen Resultate. Das Ergebniss war sogar noch insofern schlechter, als die Pikraminsäure dabei verharzt, also nicht zurückgewonnen werden kann wie das Urethan.

Wird das Kaliumsalz des Urethans in absolutem Alkohol suspendirt und Bromäthyl hinzugefügt, so bleibt es selbst bei

444 Rudolf: Einw. v. Chlorkohlenoxyd auf Pikraminsäure.

14 tägigen Stehen unverändert, beim 8 stündig. Kochen am Rückflusskühler jedoch oder beim 5 stündigen Erhitzen im Rohre auf 100°—105° wird es in Bromkalium und Urethan zerlegt.

Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die concentrirte, alkoholische Lösung wird das Urethan ebenfalls nicht verändert.

Directe Aethylierung ist mithin auf keine Weise durchführbar.

Auch Köhler¹⁾ erhielt sein p-Aethoxyphenylurethan, das einzige bisher bekannte, nicht durch Aethylierung des Hydroxyls; vielmehr war das Aethoxyl bereits in dem p-Amidophenetol, welches er mit Chlorameisensäureester behandelte, fertig gebildet vorhanden.

Oxydinitrophenylcarbaminsäure-methylester,

Die Darstellung dieses Urethans kann wie beim Aethylester am Rückflusskühler oder im geschlossenen Rohre erfolgen. Alle mit dem Ester gemachten Erfahrungen gleichen den beim Aethylester beschriebenen.

Seideglänzende, gelbe Nadeln, leicht mehrere Centimeter lang zu erhalten. Schmelzp. 179° (uncorr.).

Gefunden:

Berechnet für

C 37,37

37,36 %

H 2,93

2,73 „.

Der Stickstoff wurde in dem schön krystallisirten, rothen Ammonsalze bestimmt.

Gefunden:

Berechnet für

N 20,70

20,44 %.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 29, 261.

Zum Schlusse sei noch auf die weitgehende Analogie zwischen dem chemischen Verhalten des Condensationsproduktes von Chlorkohlenoxyd mit Pikraminsäure und dem des Phenylisocyanats hingewiesen.

Phenylisocyanat (Phenylcarbimid, Carbanil) wird nach Hentschel¹⁾ dargestellt durch Ueberleiten von Chlorkohlenoxyd über geschmolzenen Diphenylharnstoff oder einfacher über geschmolzenes salzsaures Anilin:

Phenylisocyanat zerfällt durch Wasser in CO_2 und Diphenylharnstoff:

mein Condensationsprodukt in CO_2 und Pikraminsäure (S. 427).

Vom Phenylisocyanate ist ferner bekannt, dass es mit Ammoniak einen Harnstoff und mit Alkoholen Carbaminsäureester (Urethane) durch einfache Addition liefert nach den Gleichungen:

Mein Condensationsprodukt nimmt durch Addition 2 Mol. Ammoniak (S. 429) und je 1 Mol. Alkohol (S. 439 und 440) auf. Letztere Reaction tritt auch ein, wenn das Hydroxyl vorher durch Alkali neutralisirt wurde (S. 439).

Erwägt man überdies die Bildung des Condensationsproduktes aus dem Griess'schen Uramidodinitrophenol (S. 432), so kann ein Zweifel über die Constitution desselben als

¹⁾ Ber. 17, 1284.

Oxydinitrophenylisocyanat,
Isocyansäure-oxydinitrophenylester,
Oxydinitrocarbanil,

nicht entstehen.

Bei der Darstellung des Phenylisocyanats nach Hentschel ist zur Einleitung der Reaction bereits höhere Temperatur erforderlich, ebenso wie sich Pikraminsäure mit COCl_2 erst bei 130° — 140° unter Druck condensirt, während o-Amidophenol nach der Schmitt'schen Synthese schon bei gewöhnlicher Temperatur mit COCl_2 reagirt. Die im Carbonylamidophenol vorhandene Ringschliessung ist offenbar leichter zu bewerkstelligen als die Anlagerung des Carbonyls an den Stickstoff zu einer Isocyanverbindung. Der Grund dafür, dass die Ringschliessung beim Dinitroamidophenol nicht zustande kommt, kann nur in der „chemischen Influenz“ der zweiten, zum Hydroxyl in Orthostellung befindlichen Nitrogruppe, resp. in der gemeinsamen Influenz beider Nitrogruppen gefunden werden.

Ob die in Orthostellung befindliche Nitrogruppe auch bei Abwesenheit der p-Nitrogruppe dieselbe „Influenz“ auf die mit Chlorkohlenoxyd sich abspielende Reaction habe, ist eine noch offene Frage, während die „Influenz“ der p-Nitrogruppe bei Abwesenheit der o-Nitrogruppe durch eine folgende Abhandlung klar gestellt wird.