

Über die Sandmeyersche Synthese der Chloryliminokohlensäureester und die Formhydroximsäureester als Vorstufe der Cyanätholine.

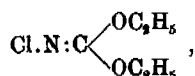
Von

J. Houben

[Aus dem chemischen Laboratorium der Biologischen Reichs-Anstalt, Berlin-Dahlem.]

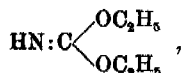
(Eingegangen am 17. Juli 1922.)

Durch Einwirkung von Chlor auf eine wäßrig-alkoholische Lösung von Kali und Cyankalium gewann T. Sandmeyer¹⁾ den Chloryliminokohlensäureester der Formel



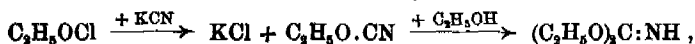
eine kristallisierte und von ihm wohl gekennzeichnete Verbindung.

Der Versuch, von dieser zum reinen Iminokohlensäureester,



zu gelangen, ist ihm, wie Houben und Schmidt²⁾ gezeigt haben, mißglückt. Die für die Iminoverbindung angesehene Flüssigkeit war bestenfalls ein Gemisch von Iminoäther und Urethan.

Auch die Sandmeyersche Auffassung der Reaktionsvorgänge — Bildung von Äthylhypochlorit, dann des bis heute noch unbekannten Cyanätholins und schließlich des Anlagerungsprodukts aus letzterem und Alkohol,



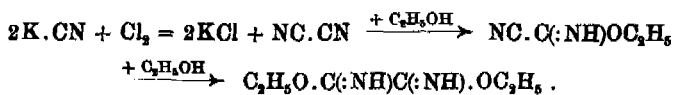
ist angefochten worden. Nef³⁾ hat sie zugunsten der primären Bildung von Chloreyan verworfen, ohne jedoch die folgenden Phasen einleuchtend wiederzugeben.

¹⁾ Tr. Sandmeyer, Ber. 19, 862 (1886).

²⁾ J. Houben u. E. Schmidt, Ber. 46, 2447 (1913).

³⁾ U. Nef, Ann. Chem. 287, 295 (1895).

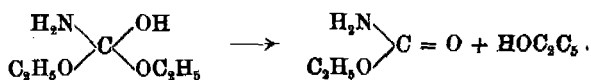
Derselbe Forscher hat auch gezeigt, daß beim Fortlassen des Alkalis zwei ganz andere Verbindungen, der Cyanimino-kohlensäureester $\text{NC}(\text{HN}):\text{C}.\text{OC}_2\text{H}_5$ und in geringerer Menge der Diiminooxalsäureester $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{C}(\text{NH}).\text{C}(\text{NH}).\text{OC}_2\text{H}_5$ entstehen und dies folgendermaßen erklärt:



In der Tat gelingt es auch, den Cyaniminoester mittels Cyankali mit Alkohol zum Diiminooester zu vereinigen, wie Nef gleichfalls zeigen konnte.

Man könnte sich mit der von Sandmeyer oder Nef gegebenen Deutung der zum Iminokohlensäureester führenden Reaktion vielleicht begnügen, wenn nicht erstens der größte Teil des zur Verwendung kommenden Cyankalis, etwa 80%, sich der Beobachtung völlig entzöge und wenn nicht zweitens in beträchtlicher Menge Nebenprodukte entstünden, die zwar Sandmeyer entgangen, aber doch regelmäßig bei jedem neu angesetzten Versuch nachzuweisen sind.

Das eine von diesen, das Urethan, wurde zwar bisher nur bei der Reduktion des Chloryliminokohlensäureesters zum Iminoester mit alkalischem Arsenit beobachtet. Es mußte aber, nachdem die Behauptung Nefs¹⁾, der Iminoester sei gegen Alkali beständig, von Houben und Schmidt²⁾ als unzutreffend nachgewiesen worden war, schon bei der Herstellung des Chloryl-esters damit gerechnet werden, da hierbei immer zuerst der Iminoester auftritt, der mit wäßrigem Alkali — die Chlorierungslauge ist stark ätzkalihaltig — ziemlich rasch in Urethan übergeht, wie es der halbacetalartigen Gruppierung seines Hydrats³⁾ entspricht:



¹⁾ U. Nef, Ann. Chem. 287, 287, 288 (1895): „Es gelingt auf keine Weise, mittels wäßriger Ätzalkalien den Imidokohlensäureester in Ammoniak und Kohlensäure zu spalten.“

²⁾ J. Houben u. E. Schmidt, a. a. O.

³⁾ Der Iminoester bildet mit Wasser ein Hydrat. Siehe Nef sowie Houben u. Schmidt, a. a. O.

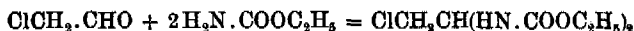
Die experimentelle Nachprüfung dieser Überlegung führte zu ihrer Bestätigung. Führt man die Reaktion nur bis zur Bildung des Iminoesters durch, so findet sich nebenher in erheblichen Mengen nach kurzer Zeit Urethan, und leitet man den Prozeß weiter bis zum Chloryliminoester, so kann der Carbaminsäureester sogleich nachgewiesen werden, falls man ihn nicht durch ein Übermaß von Chlor zerstört. Arbeitet man z. B. mit dem Doppelten der von Sandmeyer angewandten Verdünnung, so steigt nicht nur die Ausbeute an Chlorylester von 21% — soviel erhält man bei Einhaltung der Sandmeyerschen Bedingungen — auf 34%, sondern man gewinnt zugleich etwa 21% des Cyankalis als Urethan, womit nun also schon der Verbleib von 55% des Ausgangsstoffes klarliegt.

Neben dem Urethan tritt aber in wechselnder, mit der Abnahme der Urethanausbeute steigender, mit der Zunahme fallender Menge eine andere, aus Wasser schön krystallisierende Verbindung vom Schmp. 149° auf, die, mit verdünnter Mineralsäure erwärmt, in Ammonsalz und einen sehr flüchtigen, chlorhaltigen Stoff von ausgesprochenem Acetaldehydgeruch zerfällt. Das oben erwähnte Verhältnis der Ausbeuten ließ einen Abkömmling des Urethans, entstanden durch Einwirkung von Chlor auf dieses, in ihm vermuten, und daß er vielleicht im gleichen Verhältnis zum Urethan stehe wie der Chloryliminoester zum Iminoester. In der Tat konnte er durch Einleiten von Chlor in eisgekühlte wäßrige Urethanlösung erhalten werden. Aber sein Verhalten gegen Mineralsäure wies ihm eine ganz andere Zusammensetzung zu. Das Chlor besaß keinen Chlorylcharakter mehr. Es haftete nicht an Stickstoff, sondern an Kohlenstoff und zwar an einem sauerstofffreien C-Atom, weil es beim Kochen mit Wasser nicht zu entfernen war. (Gruppen wie $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OR}$, $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, $\text{Cl} \cdot \text{CHO}$, COCl sind bekanntlich gegen Wasser nicht beständig, sondern sie verlieren das Chlor als Chlorwasserstoff.)

Molekulargewichtsbestimmungen — außer der gewöhnlichen kryoskopischen Methode benutzten wir die von K. Rast¹⁾ angegebene mit gutem Erfolge — ergaben im Verein mit den Analysen die Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$. Es war also ein ziemlich weitgreifender synthetischer Prozeß vor sich ge-

¹⁾ K. Rast, Ber. 55, 1051 (1922).

gangen. Denn das Urethan hat die Zusammensetzung $C_3H_7O_2N$, eine Formel, die selbst nach Verdoppelung noch immer um C_2HCl hinter der fraglichen zurückbleibt. Der Verlauf des Vorgangs machte eine kernsynthetische Verknüpfung von C-Atomen unwahrscheinlich. Dann konnte der Rest C_2HCl wohl nur aus dem alkoholischen Spaltprodukt des Carbaminsäureesters, aus Alkohol also, sich gebildet haben, da sonst eine zweigliederige Kette nicht vorhanden ist; und da an dem chlortragenden C-Atom Sauerstoff nicht haftet, war wohl nur mit der Gruppierung $:C.CH_2Cl$ zu rechnen. Bei dem oben erwähnten chlorhaltigen Stoff von Acetaldehydgeruch mußte dann zunächst an Chloracetaldehyd gedacht werden und die Kette $:C.CH_2Cl$ um ein H-Atom zu $:CH.CH_2Cl$ sich erweitern. Zieht man diesen Rest von der Gesamtformel ab, so verbleiben die 2 Urethanmolekeln minus 2 H-Atomen zukommenden Bestandteile, nämlich $C_6H_{12}O_4N_2$ oder 2 mal $-HN.COOC_2H_5$. Es fehlte nun nur noch, diese beiden einwertigen Reste zur Absättigung der beiden Valenzen der $:CH.CH_2Cl$ -Kette zu verwenden, um ein Produkt der gefundenen Gesamtformel zu erhalten. Die Verbindung mußte dann β -Chlorätylidendiurethan, $ClCH_2CH(NHCOOC_2H_5)_2$, vorstellen und sich durch Kondensation von Chloracetaldehyd mit Urethan nach der Gleichung



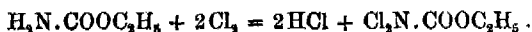
gebildet haben und herstellen lassen.

Die Richtigkeit dieser Erwägungen wurde durch den Versuch bestätigt. Die fragliche Verbindung konnte sowohl aus Chloracetaldehyd wie aus Chloracetal und Urethan durch Kondensation mittels Salzsäure hergestellt werden, und es ergab sich völlige Übereinstimmung beider Produkte. Der Körper erwies sich damit als bereits bekannt. Bischoff¹⁾ hat ihn beim Einleiten von Chlor in stark blausäurehaltigen eiskalten Alkohol, W. Schmidt²⁾ durch Chlorieren von Ätylidenurethan erhalten. Sehr einfach und wirtschaftlich am vorteilhaftesten gewinnt man ihn mit über 93% der theoretischen Ausbeute ohne jedes Kondensationsmittel durch schwaches Erwärmen eines Gemisches berechneter Mengen α,β -Dichloräther mit Urethan.

¹⁾ Bischoff, Ber. 7, 628, 630 (1874).

²⁾ W. Schmidt, dies. Journ. [2] 24, 120 (1881).

Bei dem Versuch, ihn aus Chlor und wäßrigem Urethan zu bereiten, fanden wir ein recht interessantes und reaktives Vorprodukt, das noch unbekannte Dichloryl-urethan, ein schweres, goldgelbes, äußerst intensiv und angreifend riechendes Öl, das sich durch Substitution des gesamten Amidwasserstoffs bildet:



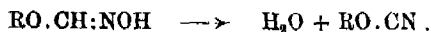
Es ist vielleicht berufen, in der Schädlingsbekämpfung eine Rolle zu spielen. Denn es zeigte sich, daß selbst der blausäurefeste Kornkäfer in einer Atmosphäre, die nur Spuren von Dichlorylurethan enthält, zugrunde geht.

Auch das Dichlorylurethylan, $\text{Cl}_2\text{N}.\text{COOCH}_3$, das Chloryl- β -Chloracetylidiurethan, den Chlorylallophansäureester und das Methylendichloryldiurethan haben wir daraufhin hergestellt und untersucht.

Nachdem durch die mitgeteilten Befunde eine weitere Aufklärung der bei dem Sandmeyerschen Versuch vor sich gehenden Umsetzungen gewonnen worden war, wurde daran gegangen, die Cyanätholinhypothese des genannten Forschers zu prüfen.

Das Cyanätholin, der Äthylester der wahren Cyansäure, $\text{NC}.\text{OC}_2\text{H}_5$, ist wie diese ganze Klasse bis heute noch nicht bekannt und hat den Bemühungen der Chemiker um seine Gewinnung seit Jahrzehnten Widerstand geleistet.¹⁾

Als der aussichtsvollste Weg erschien derjenige der Wasserabspaltung aus den Formhydroximsäureestern der Formel $\text{HON}:\text{CH}.\text{OR}$ nach der Gleichung

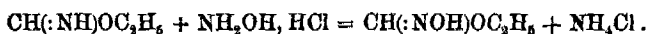


Zu diesem Zweck mußten erst die wahren Formhydroximsäureester, die bis heute gleichfalls noch unbekannt sind, bereitet werden. Leider hatten aber die von Houben und Schmidt unternommenen Versuche, die Hydroximsäureester

¹⁾ Wird man sich darüber klar, daß die einer Veresterung stets vorangehende Anlagerung sich im Falle der Cyansäure auf die dreifache Bindung zwischen C und N erstrecken muß, so muß man im Hydrat des Iminokohlensäureesters das notwendige Vorprodukt der Cyansäureveresterung sehen und damit zur Erkenntnis kommen, daß eine Bildung von Cyanätholin auf dem gewöhnlichen Wege der Veresterung von Cyansäure mit Alkohol nicht möglich ist.

der Fettreihe herzustellen, gerade vor dem Anfangsglied der Reihe, dem Formhydroximsäureester, haltmachen müssen, während die homologen in ziemlicher Zahl analysenrein gewonnen werden konnten.¹⁾ Eine Explosion veranlaßte meinen Mitarbeiter damals, sich anderen Zielen unserer Arbeit zuzuwenden. Doch war diese nicht geeignet, mich vom Glauben an die Existenz und Beständigkeit der Formhydroximsäureester abzubringen.

Viel mehr Bedenken weckte der Umstand, daß der zur Bereitung des Formhydroximsäureesters vorgesehene Ausgangsstoff, der Formiminoester bzw. sein Chlorhydrat nach Nefs²⁾ Behauptung selbst nicht existierte. Sonst hätte man versuchen können, wie aus dem Acetiminoester den Acethydroximsäureester durch Schütteln der ätherischen Lösung des Formiminoesters mit wäßrigem Hydroxylaminchlorhydrat den Formhydroximsäureester zu bereiten:



Leider ließ sich bis dahin nicht eine Reaktion ausführen, die den Formiminoäther Pinner's als existierend erwiesen hätte. Auch die von uns unternommene Chlorierung versagte vollständig, während sie bei den anderen Iminoestern durchweg zum Ziel führte. So war es verständlich, daß das Pinner'sche Formiminoesterchlorhydrat von Nef aus der Literatur gestrichen und als ein Gemisch von nicht weniger als fünf verschiedenen Salzen erklärt worden war.

Ich beschloß, die Frage nach der Existenz der Formiminoester gleichzeitig mit derjenigen der Herstellung der Formhydroximsäureester endgültig zur Entscheidung zu bringen und zwar auf dem schon einmal ohne Erfolg beschrittenen Wege der Umsetzung des Pinner'schen Präparats mit Hydroxylamin. Im Hinblick auf die mit Sicherheit voranzusetzende große Wasserlöslichkeit des Formhydroximsäureesters und seine Zersetzlichkeit sollte dabei das Wasser vollständig ausgeschlossen werden.

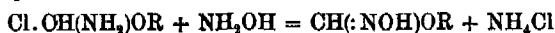
Der Weg führte zum Ziel. Frisch nach Pinner's³⁾ Vor-

¹⁾ Houben u. Schmidt, Ber. 46, 3616, 2447 (1913).

²⁾ U. Nef, Ann. Chem. 287, 331—345 (1895).

³⁾ Pinner, Ber. 16, 352 u. 1643 (1883); Pinner, Die Imidoäther, Berlin 1892, S. 14—23.

schrift hergestelltes „Formiminoäthylesterchlorhydrat“ mit freiem Hydroxylamin, Äther und Glasperlen mehrere Stunden auf der Maschine geschüttelt, lieferte nach der Gleichung



mit 30% der theoretischen Ausbeute eine sehr in Wasser lösliche, daraus mit Kalicarbonatlösung in schönen, farblosen Nadeln abscheidbare Substanz, die alsbald als der wahre, monomere Formhydroximsäureäthylester erkannt wurde. Das Formiminoäthylesterchlorhydrat war somit als bei Abwesenheit von Wasser existenzfähig nachgewiesen.

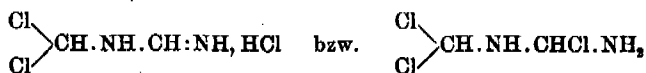
Weiter glückte es dann, und zwar mit noch um 6% besserer Ausbeute, die normale Umsetzung freien wäßrigen Formiminoäthylesters und analog des Methyl- und Propylformiminoesters mit Hydroxylaminchlorhydrat durchzuführen.

Somit sind also in den von Pinner aus Blausäure, Chlorwasserstoff und Alkohol hergestellten „Formiminoesterchlorhydraten“ wirklich die bezeichneten Verbindungen — und zwar beim Äthylderivat zu mindestens 36%¹⁾ — vorhanden, und die Feststellungen Nefs, soweit sie ihre Existenz bestreiten, unrichtig. Sogar die freien Iminoester sind innerhalb gewisser Grenzen beständig.

Im Anschluß hieran wurde auch das von Claisen und Matthews²⁾ aus ätherischer Blausäure und Chlorwasserstoff gewonnene Salz 2HNC , 3HCl der Umsetzung mit Hydroxylamin unterworfen. Nef legt ihm die von ihm entdeckte dimolekulare Blausäure, das Imidoformylcyanid zugrunde, dem er die Formel



gibt. Dem oben bezeichneten Sesquichlorhydrat kommt nach Gattermann³⁾ die Konstitution



zu. Bei der Umsetzung mit Hydroxylamin tritt an Stelle von

¹⁾ Sie sind inzwischen bis zu 60% von uns nachgewiesen.

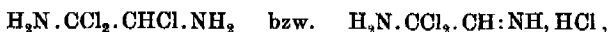
²⁾ Claisen u. Matthews, Ber. 16, 311 (1883).

³⁾ Gattermann, Ber. 31, 3852 (1898).

2 Chloratomen, 1 Sauerstoffatom; eine Imidgruppe wird in die Oximidogruppe verwandelt, und es entsteht eine Verbindung, deren procentische Zusammensetzung der eines Formylformamidoxims



entspricht. Sie als solches aufzufassen, würde mit der Gattermannschen Vermutung gut vereinbar sein. Das Imidoformylcyanid der Nefschen Formulierung¹⁾ sollte jedoch zu einem Sesquichlorhydrat von der Formel



mithin mit Hydroxylamin zu $\text{H}_3\text{N.CO.CH:NOH}$, dem Oximidoacetamid, führen. Da das von uns erhaltene Produkt mit diesem letzteren nicht übereinstimmt, so spricht dies für die Auffassung als Formylformamidoxim. Dem Nefschen Imidoformylcyanid muß aber dann die Formel HN:CH.NC zukommen. Es werden noch einige Versuche nötig sein, um diese Frage völlig zu klären.

Mit den Formhydroximsäureestern in den Besitz der Vorstufe zu den Cyanätholinen gelangt, sind wir daran gegangen, die bekannte Reaktion, die von den Aldoximen zu den Nitrilen führt, auf die erstgenannten zu übertragen und haben zu diesem Zweck auch das Acetylderivat des Formhydroximsäureäthylesters analysenrein dargestellt. Denn bekanntlich verläuft die Bildung der Nitrile aus den Aldoximen mit Hilfe von Essigsäurechlorid oder -anhydrid über die Acetylderivate der Oxime. Über diese Versuche, die im Anfang stehen, soll demnächst besonders berichtet werden.

Experimentelles.

(Gemeinsam mit E. Pfankuch und K. Kühling.)

Verbesserte Darstellung von Chloryliminokohlensäureester (P).

Statt der von Sandmeyer vorgeschriebenen 80 g NaOH, 80 g CNK, 200 g Alkohol und 600 ccm H_2O nimmt man vom letztgenannten 1200 ccm, d. h. man arbeitet unter Verdünnung mit dem doppelten Volumen Wasser, sonst wie angegeben. So

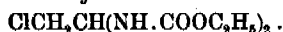
¹⁾ U. Nef, Ann. Chem. 287, 337 (1895).

Chloryliminokohlensäureester u. Cyanätholine. 15

erhält man statt 45—50 g etwa 76 g fließpapiertrockenen Chlorylesters und durch Ausäthern des Filtrats außerdem etwa 24 g Urethan. Bei Verdünnung mit dem dreifachen Volumen Wasser ist die Ausbeute weniger gut, aber immer noch besser als nach der Originalvorschrift.

Arbeitet man nach Sandmeyer, so erhält man auf etwa 50 g Chlorylester gewöhnlich etwa 17 g in heißem Wasser löslicher und beim Abkühlen in langen Nadeln ausfallender Krystalle, die namentlich bei längerem Stehen des vom Chlorylester abgesaugten Filtrats auftreten und nicht selten die ganze Flüssigkeit breiartig erfüllen. Es ist das bereits besprochene

β -Chloräthylidendiurethan (K.),



Aus Wasser krystallisiert, schmilzt es in der Capillare bei 148—149°. Man stellt es am besten dar, indem man nach Entfernen des Chlorylesters in das Filtrat weiter Chlor einleitet, wobei zunächst ein gelbes, stechend riechendes Öl auftritt, das bei längerem Stehen einem Krystallbrei Platz macht. Nimmt man statt der oben genannten 80 g CNK die entsprechende Menge Kaliumcyanat, so entsteht kein Chlorylester, sondern nur das gelbe Öl und die Krystalle vom Schmp. 148 bis 149°. Sie sind in Alkohol und Äther löslich, zersetzen sich beim Kochen mit Alkalien unter Braunfärbung und beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure unter Salmiakabscheidung und Entwicklung von Chloracetaldehyd.

0,0994 g	gaben	0,1432 g	CO ₂	und	0,0524 g	H ₂ O.	
0,2150 g	„	24,9 ccm	N bei 25°	und	757 mm		} E. Schmidt.
0,1690 g	„	19,5 ccm	N bei 23°	„	755 mm		
0,1813 g	„	0,1149 g	AgCl.				

Berechnet für C₈H₁₆O₄N₂Cl:

Gefunden:

C	40,24		39,3 %
H	6,84		5,9 „
N	11,74	12,9	12,93 %
Cl	14,86	15,68	15,56 „

Molekulargewichtsbestimmung der Substanz:

A. Durch Erniedrigung des Schmelzpunktes von Phenol (Beckmannscher Apparat).

0,1172 g in 4,9430 g Phenol gaben 0,73° Erniedrigung.

Berechnet für C₈H₁₆O₄N₂Cl:

Gefunden:

M	239	234.
---	-----	------

B. Nach dem Rastschen Verfahren (Ber. 55, 1051) durch Erniedrigung des Schmelzpunktes von Campher).

0,0474 g und 0,3408 g Campher gaben 23° Erniedrigung.

Berechnet für $C_8H_{16}O_4N_2Cl$:

Gefunden:

M 288,6

241,9.

Das Rastsche Verfahren gelang am besten, wenn bei der Schmelzpunktbestimmung nicht zu langsam erhitzt wurde.

Die beste Darstellungsmethode für die Substanz ist folgende:

4,5 g Urethan ($\frac{1}{20}$ Mol) werden in 3,6 g α, β -Dichloräther ($\frac{1}{40}$ Mol) unter schwachem Erwärmen gelöst und der Abkühlung überlassen. Das Gemisch erstarrt plötzlich unter Entwicklung von Wärme und chlorwasserstoffhaltigen Dämpfen. Nach dem Wiedererkalten krystallisiert man aus Wasser um und erhält so 5,5 g, d. h. mehr als 93% der theoretischen Ausbeute (5,9 g) an schönen, farblosen Krystallen vom Schmp. 146°. Durch erneutes Umkrystallisieren erhöht sich der Schmelzpunkt auf 148—149°.

β -Chloräthylidendiurethylan,



7,5 g ($\frac{1}{10}$ Mol) Carbaminsäuremethylester werden in 7,2 g ($\frac{1}{20}$ Mol) α, β -Dichloräther durch schwaches Erwärmen gelöst. Das nach langsamem Erkalten erstarrte Gemisch wird mehrmals aus Wasser umkrystallisiert und so in schönen, farblosen Krystallen vom Schmp. 136° erhalten. Die Ausbeute ist weniger gut als bei dem Homologen.

0,1702 g gaben 19,4 ccm N bei 18° und 759 mm.

0,1364 g „ 0,941 g AgCl (Carius).

Berechnet für $C_8H_{11}O_4N_2Cl$:

Gefunden:

N 13,31

13,35 %

Cl 16,84

17,07 „ .

Es ist in Alkohol und Äther löslich.

Dichlorylurethan,



10 g Urethan werden in 500 ccm Wasser gelöst, mit Eis gekühlt und unter Turbinieren und steter Eiskühlung Chlor eingeleitet. Nach einigen Stunden trübt sich die Flüssigkeit

Chloryliminokohlensäureester u. Cyanätholine. 17

und am Boden des Gefäßes sammelt sich ein gelbes Öl von außerordentlich stechendem und betäubendem Geruch. Nimmt die Menge des Öles nicht mehr zu, so unterbricht man die Chlorierung, trennt das Öl ohne Ätherzugabe von der überstehenden Flüssigkeit und filtriert es durch ein einfaches Kegel-
filter. Man erhält so 12 g Rohprodukt, das unter gewöhnlichem Druck bei 147° siedet, bei 155° bereits heftige, häufig explosive Zersetzung erleidet. Zweckmäßig destilliert man es zweimal im Vakuum, wodurch man es als schön goldgelbes Öl analysenrein erhält. Bei 18 mm siedet es scharf zwischen 66 und 67° .

Die Ausbeute läßt sich durch Zugabe von Calciumcarbonat oder Marmor, wodurch die bei der Chlorierung entstehende Salzsäure abgebunden wird, nur wenig erhöhen. 10 g Urethan ergeben statt der theoretischen Ausbeute von 17,7 g, 12 g Ausbeute bei der oben beschriebenen Chlorierung, 14 g bei Zugabe von pulverigem CO_2 , Ca und 14 g bei Zugabe von Marmor; in den beiden letzten Fällen mithin 79% der Theorie.

Das Dichlorylurethan ist mit Wasserdampf flüchtig, in Alkohol und Äther löslich und löst sich auch beim Erwärmen mit Salmiaklösung. Mit Kalinitritlösung färbt es sich grün unter Entwicklung brauner Dämpfe und schließlich heftiger Zersetzung mit starker Gasentwicklung. Aus wäßriger Jodkalilösung scheidet es augenblicklich Jod aus; sein Halogengehalt kann deshalb auch titrimetrisch bequem ermittelt werden.

0,2279 g gaben 0,1898 g CO_2 und 0,0649 g H_2O .

0,1185 g „ 8,8 ccm N bei $19,5^{\circ}$ und 756 mm.

0,1859 g „ 0,3558 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2\text{NCl}_2$:

C	22,79
H	3,19
N	8,87
Cl	44,89

Gefunden:

22,72 %
3,19 „
9,00 „
44,69 „

Mehr als 10 g der Verbindung auf einmal zu destillieren, ist nicht ratsam, da gelegentlich explosive Erscheinungen durchaus nicht harmloser Art beobachtet wurden. Auf der Haut erzeugt die Verbindung Dunkelfärbung und stundenlang dauernde brennende Schmerzen.

1,7 g der Verbindung mit 1 g Urethan und der berechneten Menge Alkohol geschüttelt und sich selbst überlassen, gibt in 3 Tagen eine krystallinische Masse von β -Chloräthylidenurethan. Schüttelt man statt mit Alkohol mit 11,2 ccm n-Salzsäure, so braucht die Umsetzung zu Chloräthylidenurethan 2—3 Wochen.

Dichlorylurethylan,
 $\text{Cl}_2\text{NCOOCH}_3$.

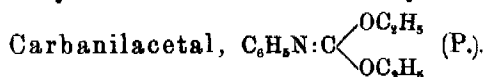
25 g Carbaminsäuremethylester werden in 300 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung und Turbinieren Chlor eingeleitet. Im übrigen wird ebenso verfahren wie bei dem Äthylderivat und so 20 g gelbes, scharf und stechend riechendes Öl gewonnen. Zugabe von pulverigem Calciumcarbonat während der Chlorierung erhöht die Ausbeute auf 24 g, d. s. 50% der Theorie. Die Verbindung, der bereits beschriebenen in allem äußerst ähnlich, siedet unter 21 mm Druck bei 56—57°.

0,1099 g gaben 0,0675 g CO_2 und 0,0209 g H_2O .
 0,1073 g „ 9,1 ccm N bei 18° und 767 mm.
 0,2052 g „ 0,4080 g AgCl .

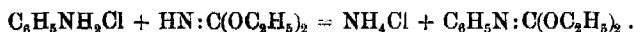
Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{NCl}_2$:		Gefunden:
C	16,68	16,75 %
H	2,10	2,13 „
N	9,73	10,04 „
Cl	49,26	49,19 „

Diese Verbindung wurde hergestellt, um ihr Verhalten mit dem des Dichlorylurethans vergleichen zu können. Wenn bei ihrer Zersetzung eine Wanderung von Chlor vom Stickstoff an Kohlenstoff eintrat, so hätte dabei ein β -Chlorprodukt nicht entstehen können, und es wäre ein Chlormethylendiurethan $\text{ClCH}(\text{NHCooCH}_3)_2$ zu erwarten gewesen. Eine solche Verbindung gedachten wir in die Dichlorylverbindung $\text{ClCH}(\text{NCl. COOCH}_3)_2$ überzuführen und hofften dann, den ClCH -Rest abspalten und das Monochloryläthan, das im Hinblick auf die Vorgänge bei der Darstellung des Chloryliminokohlensäureesters interessierte, gewinnen zu können. Es stellte sich aber heraus, daß der Dichlorylcarbaminsäuremethylester in ganz anderer Weise sich zersetzt als das Äthylderivat. Auf Jodkali- und Nitritlösung reagiert das Dichlorylurethylan ganz ähnlich dem Homologen.

Phenyliminokohlensäurediäthylester,



Ein Teil des bei den verschiedenen Versuchen gewonnenen Chloryliminokohlensäureesters wurde auf die bereits früher von Houben und Schmidt¹⁾ angegebene Weise zum Iminokohlensäureester reduziert und dieser durch Umsetzung mit Anilinchlorhydrat in das noch unbekannte Carbanilacetal verwandelt nach der Gleichung



7 g Iminokohlensäurediäthylester, gelöst in etwa 20 ccm Alkohol, wurden mit 7,7 g, der auf 1 Molekel berechneten Menge, Anilinchlorhydrat versetzt und kurze Zeit geschüttelt, wobei unter sehr geringer Erwärmung sich die Umsetzung vollzieht, die sich äußerlich durch Vermehrung des festen Bodensatzes kundgibt. Nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird der gebildete Salmiak abdestilliert, mit wenig Alkohol gewaschen und das Filtrat im Vakuum bei etwa 40° Badtemperatur von Alkohol befreit. Dabei scheiden sich etwa 0,4 g feiner Nadeln aus, die nach Abfiltrieren, Waschen mit Petroläther und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in der Capillare bei 233° schmelzen. Sie erwiesen sich als symm. Diphenylharnstoff (Mischschmp. 232—233°). Die davon befreite Flüssigkeit wurde im Vakuum fraktioniert, wobei unter 16 mm Druck bei etwa 56° eine kleine Menge Anilin und bei 136—137° der Phenyliminokohlensäurediäthylester als etwas ölige, aber noch leicht bewegliche, schwach anilinartig riechende Flüssigkeit überging. Die Ausbeute betrug etwa 4 g.

0,1561 g gaben 0,3913 g CO₂ und 0,1122 g H₂O.

0,1647 g „ 10,9 ccm N bei 23° und 750 mm, 33% KOH.

Berechnet für C₁₁H₁₅O₂N:

C	68,35
H	7,88
N	7,25

Gefunden:

68,40 %
8,04 „
7,40 „

Der Ester zeigt gegen verdünnte Mineralsäuren fast dieselbe Empfindlichkeit wie die Iminokohlensäureester und spaltet

¹⁾ Houben u. Schmidt, Ber. 46, 2453 (1913).

sich mit ihnen in Anilinsalz und Kohlensäureester. Alkalien gegenüber ist er weit beständiger.

Er bietet als Acetal des Phenylisocyanats, das sonst auf keine Weise zu erhalten ist, ein gewisses Interesse und soll auf seine Fähigkeit zu Additionsreaktionen untersucht werden, die bei Gegenwart von Wasser vorgenommen werden müssen. Bei solchen versagt das Carbanil wegen seiner großen Empfindlichkeit gegen Wasser.

Nachdem alle bei der Sandmeyerschen Synthese auftretenden Nebenprodukte aufgeklärt und ihre Beziehungen zur Hauptreaktion erkannt waren, wurde nun daran gegangen, den Verlauf der zum Chloryliminoester führenden Umsetzung klarzustellen. Daß sich diese auch ganz anders auffassen läßt, als Sandmeyer bzw. Nef es getan haben, bedarf kaum des Hinweises. So wäre es von vornherein nicht ganz unwahrscheinlich, wenn sich das Chlor gleichzeitig mit KOH und CNK zu Kaliumchlorid und Cyansäure,



und diese sich als solche unter zweimaliger Anlagerung von Alkohol zu Iminokohlensäureester umsetzte. Ihre Isoform O:CNH könnte nur eine Molekel Alkohol addieren, um das — ja bereits nachgewiesene — Urethan zu erzeugen. Es wurde für zweckmäßig gehalten, zuerst die Cyanätholine darzustellen und erst mit der Kenntnis ihres Verhaltens an die theoretische Erörterung heranzutreten.

Das zu den folgenden Versuchen verwendete

freie Hydroxylamin

wurde nach der Methode von Lecher und Hofmann¹⁾ gewonnen, die wir durch eine Abänderung wesentlich verbessern konnten. Dies gelang einmal durch stärkere Abkühlung — wir nahmen als Kältemischung zum Ausfrieren des Hydroxylamins statt Eiskochsalz ein Gemisch von Eis, Kalinitrat und Rhodanammonium — und zweitens durch Benutzung des Umstandes, daß Hydroxylamin in Äther so gut wie unlöslich ist. Setzt man zu der vom ausgeschiedenen Kochsalz befreiten alkoholischen Hydroxylaminlösung wasserfreien Äther, so ge-

¹⁾ H. Lecher u. J. Hofmann, Ber. 55, 912 (1922).

lingt es leicht, die Ausbeute an festem Hydroxylamin von 40% der Theorie — soviel erhielten Lecher und Hofmann — auf 60% zu steigern. Das Produkt wird nach dem Absaugen durch Waschen mit absolutem Äther von anhaftendem Alkohol befreit.

Die zur Umsetzung kommenden

Formiminoesterchlorhydrate

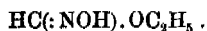
werden zweckmäßig unmittelbar vor der Verwendung aus wasserfreier Blausäure, Chlorwasserstoff und dem entsprechenden wasserfreien Alkohol bei Gegenwart von absolutem Äther frisch dargestellt. Zur Darstellung der wasserfreien Blausäure benutzten wir das ausgezeichnete Zieglersche Verfahren¹⁾, das sich statt des Ferrocyankaliums des Cyankalis bedient. Der Ersatz dieses durch das billigere Cyankali-Cyannatrium-Doppelsalz gestaltete bei über 90% Ausbeute an wasserfreier Blausäure die Methode noch wirtschaftlicher.

Wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, sind auch die freien

Formiminoester

innerhalb gewisser Grenzen existenzfähig, was angesichts der Isolierbarkeit des freien Diiminooxaläthers und des freien Cyaniminokohlensäureesters, $\text{NC}(\text{C}(\text{NH})\text{OR})$, nichts Überraschendes bietet. Doch waren Versuche, sie unmittelbar aus wässriger Blausäure und Alkohol unter Zugabe von Cyankali als Kondensationsmittel zu gewinnen, bisher ohne rechten Erfolg.

Formhydroximsäureäthylester,



7 g Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol) wurden mit 250 ccm Äther überschichtet, darauf unter gutem Rühren und Kühlung durch eine Eis-Kochsalzkältemischung mit einer Lösung von 5,6 g (1 Mol) Kaliumhydroxyd in 15 ccm Wasser das Hydroxylamin in Freiheit gesetzt. Unter ständigem, gutem Rühren wurden im Laufe von 10 Minuten in kleinen Anteilen 10,9 g (1 Mol) Formiminoäthylesterchlorhydrat eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion wurde Kaliumcarbonat zugegeben, um den Formhydroximsäureester auszusalzen und die wässrige

¹⁾ K. Ziegler, Ber. 54, 110 (1921).

Schicht in einen dicken Brei zu verwandeln, von dem sich der Äther gut abgießen ließ. Der Kaliumcarbonatbrei wurde sofort mit noch etwa 100 ccm Äther gut verrührt, die beiden Ätherlösungen vereinigt und mehrere Stunden über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde dann bei 200—300 mm Vakuum und 35° Badtemperatur abgedunstet. Man erhält so 3,2 g = 36% der Theorie eines weißen oder nur schwach gelblichen Produktes. Mit einem Überschuß von Hydroxylamin zu arbeiten, erwies sich als sehr ungünstig. So sank z. B. bei einem Versuch mit 2 Mol Hydroxylamin die Ausbeute auf 20% bei größerer Unreinheit des erhaltenen Produktes.

Zur völligen Reinigung kann der Formhydroximsäureäthylester gut aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert werden, wobei eine geringe ölige Verunreinigung ungelöst zurückbleibt. Der Ester bildet dann lange farblose Nadeln, die leicht in Wasser, Aceton, Alkohol, Chloroform, mäßig leicht in Benzol, Xylol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff, Benzin, in ganz reinem Zustande auch in trockenem Äther nicht leicht löslich sind.

Aus einer nicht zu verdünnten Lösung in Wasser kann der Äthylester durch eine konzentrierte Kaliumcarbonatlösung ausgesalzen werden; er ist gegen Kaliumcarbonat und auch gegen Wasser bei Siedehitze längere Zeit beständig, wird jedoch durch verdünnte Säuren augenblicklich zu Hydroxylaminsalz und Ameisensäureäthylester, am Geruche kenntlich, zersetzt; ersteres wurde als Hydroxylaminchlorhydrat durch Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunkt (147° statt 151°) nachgewiesen.

Eisenchlorid erzeugt in der wäßrigen Lösung des Esters nur eine schwach braunrote Färbung. In Tetrachlorkohlenstoff gelöst, gibt er mit Chlor eine bläulichgrüne, bald verschwindende Farbe.

Der Äthylester destilliert im Vakuum von 15 mm bei 76 bis 77° unter nur geringer Zersetzung. Zur Analyse wurde zweimal aus Tetrachlorkohlenstoff krystallisiert, der Schmelzpunkt liegt dann bei 80°.

0,1238 g gaben 0,1824 g CO₂ und 0,0868 g H₂O.

0,1835 g „ 25,7 ccm N bei 19° und 758 mm, 33% KOH.

Berechnet für C₃H₇O₂N (89,1):

Gefunden:

C	40,42	40,19 %
H	7,92	7,85 „
N	15,72	16,1 „

Die Darstellung wurde zuerst auf folgende Weise bei vollkommenem Ausschluß von Wasser, bei dessen Gegenwart eine zu schnelle Zersetzung des Formiminoäthylesterchlorhydrates befürchtet wurde, durchgeführt und die deshalb schon hier mitgeteilt sei, da nur mit ihrer Hilfe der entsprechende Methyl- und Propylester gewonnen werden konnte. 13,2 g Formiminoäthylesterchlorhydrat wurden in etwa 300 ccm absolutem Äther suspendiert und mit 4 g Hydroxylamin versetzt. Bei lebhaftem Schütteln schien eine Reaktion unter nur geringer Wärmeentwicklung einzusetzen. Nach Zusatz von viel Glasperlen wurde auf der Schüttelmaschine etwa zwei Stunden lang geschüttelt, hierauf der Äther abgegossen und ohne weitere Trocknung sofort im Vakuum bei 35–40° Badtemperatur abgedunstet. Die letzten Anteile des Äthers wurden schließlich im Vakuumexsiccator abgesaugt, wobei der Formhydroximsäureäthylester meist schön krystallisiert zurückblieb. Ausbeute 30–32% der Theorie (aus 20,3 g Iminoesterchlorhydrat wurden so 5,6 g = 32% Ester erhalten).

Sind die bisherigen Versuche ein Beweis für das Vorhandensein erheblicher Mengen von Formiminoäthylesterchlorhydrat in dem Kondensationsprodukt von Blausäure, Alkohol und Chlorwasserstoff, so ist folgender Versuch ebenfalls infolge der Bildung von Formhydroximsäureester ein Beweis für die Existenzmöglichkeit des freien Formiminoesters.

10,9 g (1 Mol) Formiminoäthylesterchlorhydrat wurden unter Rühren und Kühlung durch Kältemischung in eine Lösung von 4 g (1 Mol) Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser langsam eingetragen. Die Lösung war zur sofortigen Aufnahme des freigemachten Formiminoäthylesters mit 250 ccm Äther überschichtet. Nach vollendetem Eintragen wurde auf dieselbe Weise 7 g Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol) eingetragen. Die weitere Verarbeitung geschah, wie im ersten Versuch angegeben. Die Ausbeute betrug 1,4 g = 16% der Theorie.

Für weitere synthetische Versuche wurde noch der

Acetylformhydroximsäureäthylester,



hergestellt.

13.4 g Formhydroximsäureäthylester werden mit 25 g

(1 $\frac{1}{4}$ Mol) Essigsäureanhydrid übergossen, wobei man die auftretende starke Erwärmung durch Eintauchen in kaltes Wasser mildert, und dann nach freiwilligem Erkaltenlassen mit Äther aufgenommen. Zur Entfernung der Essigsäure und des überschüssigen Essigsäureanhydrids wird die ätherische Lösung mit Wasser unter Zusatz von Calciumcarbonat längere Zeit geschüttelt. Nach Zusatz von viel Natriumsulfat läßt sich der Äther gut abgießen und der Rückstand mit etwas Äther nachwaschen. Das nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl wird im Vakuum fraktioniert. Unter 17 mm Druck geht bei 82° das Acetat des Formhydroximsäureäthylesters als ölige, schwach sauer riechende Flüssigkeit über. Bei einer weiteren Destillation wird das Öl geruchlos erhalten.

0,2307 g gaben 0,3850 g CO₂ und 0,1455 g H₂O.

0,1940 g „ 18,2 ccm N bei 23° und 758 mm, 33% KOH.

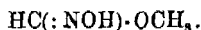
Berechnet für C₆H₉O₃N (131,1):

C	45,79
H	6,92
N	10,69

Gefunden:

45,53 %
7,01 „
10,60 „

Formhydroximsäuremethylester,



Der Formhydroximsäuremethylester konnte durch Oximierung des Formiminomethylesterchlorhydrates in ätherisch-wäßriger Suspension nicht erhalten werden, als einziges Produkt erschien dabei Formamidoxim, das als Verunreinigung schon bei der Herstellung des Äthylesters manchmal beobachtet worden war. Brauchbar erwies sich dagegen die schon oben angegebene Methode der Umsetzung des Iminoesterchlorhydrates mit freiem Hydroxylamin in trockenem Äther unter völligem Ausschluß von Wasser.

21 g Formiminomethylesterchlorhydrat wurden mit 7 g Hydroxylamin und 400 ccm Äther in einer 1 Literflasche zwei Stunden lang geschüttelt. Schon während des Abdunstens des schwach grünlich gefärbten Äthers schieden sich Krystallkrusten ab. Der Rückstand wurde dann aus sehr wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert. Nadeln vom Schmp. 99 bis 100°.

Chloryliminokohlensäureester u. Cyanätholine. 25

Sie sind nicht leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther, sehr leicht löslich in Wasser.

Die wäßrige Lösung gibt ähnlich wie der Äthylester nur eine schwach bräunlichrote Färbung. Chlor in Chlorkohlenstoff färbt ebenfalls bläulichgrün. Mit verdünnter Schwefelsäure tritt sofort ein süßlicher, esterartiger Geruch auf (Ameisensäuremethylester).

0,1329 g gaben 0,1569 g CO_2 und 0,080 g H_2O .

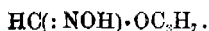
0,1592 g „ 25,8 ccm N bei 19° und 751 mm, 33% KOH.

Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ (75,1):

Gefunden:

C	31,97	32,22 %
H	6,71	6,79 „
N	18,65	18,47 „

Formhydroximsäure-n-propylester,



Die Darstellung des Formhydroximsäure-n-propylesters gelang ebenfalls nur wieder mit freiem Hydroxylamin.

35 g Formimino-n-propylesterchlorhydrat wurden in 400 ccm trockenem Äther unter Zusatz von viel Glasperlen mit 10 g Hydroxylamin durch zweistündiges Schütteln umgesetzt. Das nach Verdunsten der wieder schwach grünlich gefärbten Lösung zurückbleibende Öl schied nach dem Stehen über Nacht lange Nadeln ab, die, von dem Öl getrennt und auf Ton abgepreßt, fast völlig weich wurden.

Nach dem Umkrystallisieren aus viel Petroläther zeigten sie den Schmp. 61—62°.

Der Propylester ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, mäßig leicht in Benzol, schwer in kaltem Ligroin und Petroläther. Die Eisenchloridreaktion ist nur sehr schwach rötlichgelb, die Färbung mit Chlor wie bei den anderen Estern blaugrün.

0,1270 g gaben 0,2156 g CO_2 und 0,0991 g H_2O .

0,1537 g „ 18,2 ccm N bei 18° und 762 mm, 33% KOH.

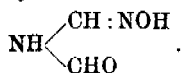
Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ (103,1):

Gefunden:

C	46,58	46,32 %
H	8,80	8,94 „
N	13,59	13,75 „

Vergleichend sei noch darauf hingewiesen, daß der Schmelzpunkt für jedes höhere Homologe um ziemlich genau 19° fällt, die Löslichkeit aber mit wachsendem Molekulargewicht sehr erheblich zunimmt.

Formylformamidoxim,



Eine Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd (3 Mol) in 17 ccm Wasser wurde mit 200 ccm Äther unter Kühlung durch eine Kältemischung kräftig emulgiert und dabei langsam 4,4 g Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol) hinzugefügt. In diese Lösung von 2 Mol Alkali und 1 Mol Hydroxylamin wurde sogleich danach 1 Mol = 10 g Blausäuresesquichlorhydrat eingetragen. Der Äther wurde nun von der wäßrigen, durch Zusatz von Natriumsulfat in einen Brei verwandelten Schicht abgegossen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum abgedunstet. Als Rückstand blieb nur eine geringe weiße Masse, die sich aus Alkohol oder Wasser umkrystallisieren ließ. Die Ausbeute betrug etwa 0,5–0,6 g.

Das Produkt ist leicht löslich in Aceton, heißem Wasser und Alkohol, mäßig leicht in Äther, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Xylol, Ligroin, Petroläther. Natronlauge löst leicht unter Gelbfärbung, die wäßrige Lösung gibt eine braunrote Eisenchloridreaktion. Der Schmelzpunkt des aus Wasser umkrystallisierten Produktes liegt bei 140° unter geringem Aufschäumen.

Die geringen, bisher erhaltenen Mengen haben eingehendere Versuche noch nicht gestattet, doch möchten wir uns die Untersuchung dieses ersten Diformamidderivates im Zusammenhange mit anderen Arbeiten noch vorbehalten.

0,1218 g gaben 0,1208 g CO_2 und 0,0525 g H_2O .

0,0911 g „ 25,5 ccm N bei $22,0^{\circ}$ und 765 mm, 33% KOH.

Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$ (88,1):

C	27,25
H	4,58
N	31,81

Gefunden:

27,07 %
4,82 „
32,08 „