

leiten von Kohlensäure oder durch Zusatz von Essigsäure unverändert wieder abgeschieden. Von concentrirter, wässriger Salzsäure wird der Disazokörper blauroth aufgelöst, Wasserzusatz fällt ihn unverändert aus.

Wie schon aus der Darstellungsmethode hervorgeht, ist der oben genannte Körper sehr schwer löslich in Alkohol, dagegen besser löslich in siedendem Eisessig, Aceton, Essigester und Benzol und leicht löslich in Nitrobenzol, woraus er durch Alkoholzusatz mikrokrySTALLINISCH gefällt werden kann. Beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure wird er zerstört, denn nach dem Verdünnen mit Wasser scheiden sich aus der sauren Flüssigkeit schmierige Producte ab.

0.1086 g Sbst.: 0.2598 g CO₂, 0.0470 g H₂O. — 0.0955 g Sbst.: 19.2 ccm (734 mm, 14°).

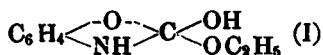
C₂₆H₂₂N₈O₂. Ber. C 65.27, H 4.60, N 23.43.
Gef. » 65.13, » 4.84, » 22.83.

28. J. H. Ransom: -Ueber *o*-Oxyphenylurethan und *o*-Aminophenyl-Aethylcarbonat.

[Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von
Hrn. R. Stelzner.)

In einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ über diesen Gegenstand habe ich nachgewiesen, dass das Reductionsproduct (Schmp. 85°) von *o*-Nitrophenyl-Aethylcarbonat nicht *o*-Aminophenyläthylcarbonat ist, sondern *o*-Oxyphenylurethan, entstanden durch eine molekulare Umlagerung bei der Reduction. Aus den früher angegebenen Gründen kam für *o*-Oxyphenylurethan ausser der wahrscheinlicheren, für gewöhnlich angenommenen Formel HO . C₆H₄ . NH . COOC₂H₅ (II) noch die für ein Ortho-derivat wohl mögliche Ringformel²⁾



in Betracht. In der That stand das Verhalten von Oxyphenylurethan nach den bis dahin ausgeführten Versuchen in weit besserem Einklang mit der Ringformel (I) als mit der Phenolformel (II): erstens hat die Verbindung saure Eigenschaften, aber sie reagirt sehr schwer mit Methyljodid in alkalischer Lösung³⁾ und ein Anisidinderivat

¹⁾ Diese Berichte 31, 1060.

²⁾ Für die Bedeutung einer solchen Verbindung wird auf die erste Mittheilung verwiesen.

³⁾ Vgl. Bamberger, Ann. d. Chem. 273, 275 und 283.

konnte so nicht erhalten werden. Zweitens, Oxyphenylurethan lässt sich sehr leicht in ein Benzoat verwandeln durch Benzoylirung in alkalischer Lösung in der Kälte; das so erhaltene Benzoyloxyphenylurethan (Schmp. 75—76°) ist identisch mit der Verbindung, die aus Benzoyl-*o*-aminophenol, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, (alkalilöslich), und chlorkohlensaurem Aethyl in alkalischer Lösung entsteht¹). Sowohl die Benzoylgruppe, $\cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, als auch die Carbäthoxylgruppe, $\cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, sind demnach mit dem Stickstoff verbunden; dabei ist das Benzoat unlöslich in Alkalien, kein Phenol — ein Verhalten, welches offenbar in besserem Einklang mit der Ringformel (I) steht, also mit (II)²). Beim Erhitzen giebt das Benzoat Alkohol und Benzoylcarbonylaminophenol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO}$, in welchem

die Benzoylgruppe wiederum an Stickstoff gebunden gefunden wird — beim Verseifen wird stets Oxyphenylurethan erhalten, mit der Carbäthoxylgruppe am Stickstoff haftend. Jedoch in Anbetracht des Umstandes, dass eine Körperklasse vorlag, für welche ich eine molekulare Umlagerung, nämlich der Muttersubstanz, *o*-Aminophenyläthylcarbonat, in Oxyphenylurethan³) schon sicher nachgewiesen hatte, wurde die Frage nach der Constitution des *o*-Oxyphenylurethans weiter, wie folgt, geprüft. Da Benzoyloxyphenylurethan, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5$ (nach der Ringformel)

unlöslich in Alkalien ist, hätte die Hydroxylgruppe keine ausgesprochenen sauren Eigenschaften: die Alkalilöslichkeit von Oxyphenylurethan (als Ringderivat), $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5$, wäre demnach der Imid-

gruppe zuzuschreiben⁴), was mit dem Benzoylirungsergebnis übereinstimmt. Es dürfte demnach das aus *o*-Methylaminophenol, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, und chlorkohlensaurem Aethyl zu erhaltende

¹) Dieses merkwürdige Resultat wurde aus gleich zu erwähnenden Gründen nach halbjähriger Frist einer genauen experimentellen Prüfung von Neuem unterworfen: mit dem gleichen Resultat. Nur eine Verbindung (Schmp. 75—76°, unverändert durch Mischen der auf beiden Wegen erhaltenen Präparate) entsteht; sogar bei sofortiger Verseifung des bei — 10° auf beiden Wegen dargestellten Körpers wurden immer Benzoëssäure und Oxyphenylurethan erhalten. Ganz entsprechende Verhältnisse treten ein beim Anwenden von Nitrobenzoylchlorid statt Benzoylchlorid (siehe unten). Diese Thatsachen sind also unzweifelhaft richtig, auch wenn es mir später gelingen sollte, labile Isomere zu isoliren.

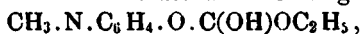
²) Siehe erste Mittheilung, loc. cit., S. 1058 u. 1059.

³) Es ist mir gelungen, die Aminbase zu isoliren (siehe weiter unten) und die Umlagerung genauer zu verfolgen.

⁴) Aehnlich sind Aethoxymethenyl-*o*-phenylendiamin, $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{COC}_2\text{H}_5$,

Aethenyl-*o*-phenylendiamin u. s. w. löslich in Alkalien; loc. cit. S. 1059.

Oxyphenylurethylurethan, keine sauren Eigenschaften besitzen — da es, in jeder Beziehung dem Oxyphenylurethan analog, eine entsprechende Constitution haben muss und als Ringderivat,

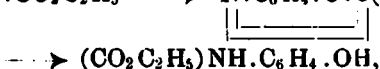


so wenig löslich in Alkali sein sollte wie Benzoyloxyphenylurethan. Ich habe die methylierte Verbindung dargestellt und gefunden, dass sie sich leicht in Alkalien auflöst, als echtes Phenol, und folglich die Constitution $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)(\text{COOC}_2\text{H}_5)$ besitzen muss.

Dieses Ergebniss hat wieder die Ringformel für Oxyphenylurethan recht unsicher gemacht, weil die überraschenden Resultate der Acylierungsversuche wohl die Folge von molekularen Umlagerungen sein könnten, wie sie an *o*-Aminophenyläthylcarbonat beobachtet werden.

Endlich wurde die Bestimmung der Constitution von *o*-Oxyphenylurethan dadurch zum eindeutigen Schluss gebracht, dass unter Anwendung von v. Pechmann's schöner Methode der Methylierung mittels Diazomethan *o*-Methoxyphenylurethan in guter Ausbeute erhalten wurde: *o*-Oxyphenylurethan ist also als Phenol, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, (II), zu betrachten. Das *o*-Methoxyphenylurethan wurde in *o*-Methoxyphenylharnstoff und *o*-Methoxydiphenylharnstoff nach der Methode von Lengfeld und Stieglitz¹⁾ übergeführt und durch Vergleich dieser Verbindungen mit auf synthetischem Wege aus *o*-Anisidin dargestellten, deren Identität scharf nachgewiesen.

Es ist im Voraus anzunehmen, dass die oben beschriebenen, merkwürdigen Diacylderivate von *o*-Aminophenol ebenfalls Phenolester darstellen, deren Isomere durch Umlagerung immer in eine stabile Form äusserst leicht übergehen²⁾. Dass dieses wohl möglich ist, folgt aus dem genauer untersuchten Verhalten von *o*-Aminophenyläthylcarbonat, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, dessen Isolirung als erstes Product der Reduction von *o*-Nitrophenyläthylcarbonat gelungen ist. Das salzsaure Salz der Base ist beständig in trockenem Zustande, in wässriger Lösung findet die Umlagerung in Oxyphenylurethan langsam in der Kälte, in wenigen Augenblicken beim Erhitzen statt. Noch interessanter ist die Beobachtung, dass die freie Base beim Stehen im Exsiccator über Nacht in Oxyphenylurethan sich verwandelt. Damit ist nachgewiesen, dass die Umlagerung der freien Base nicht auf der intermediären Bildung und Verseifung einer Anhydrobase beruht, entsprechend



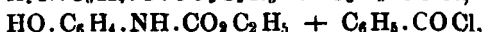
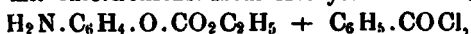
¹⁾ Amer. Chem. Journ. 16, 70 und 19, 337.

²⁾ Weitere Versuche über diese Diacylverbindungen werden angestellt werden.

da die Anhydrobase Aethoxymethenyl-*o*-aminophenol unter den gleichen Verhältnissen viel langsamer von Wasser angegriffen wird. In saurer Lösung wird die Anhydrobase langsam zu Oxyphenylurethan verseift. Es mag die Umlagerung in saurer Lösung daher zum Theil auf einem solchen Vorgang beruhen, wie ihn Böttcher¹⁾ bei der Reduction von Benzoyl-*o*-nitrophenol angenommen hat, während es ihm nicht gelungen ist, die Aminobase zu isoliren. Die Anhydrobase ist also nicht ein Zwischenproduct bei den Umlagerungen von freiem *o*-Aminophenyläthylcarbonat in Oxyphenylurethan: da jedoch die Umlagerung nur bei *o*-Stellung stattfindet, ist ein Zwischenproduct mit Ringschluss wohl anzunehmen — dasselbe muss dann $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5$ (I) sein²⁾. Dessen Unbeständigkeit

bewirkt, dass sogar unter dem begünstigenden Einfluss eines Rings ein solches Orthosäurederivat keinen längeren Bestand hat³⁾.

Zum Schluss ist noch hervorzuheben, dass auch *o*-Aminophenyläthylcarbonat mit Benzoylchlorid dasselbe Benzoat (Schmp. 75—76°) bildet wie Oxyphenylurethan mit Benzoylchlorid und Benzoyl-*o*-aminophenol mit chlorkohlensaurem Aethyl: die drei Reactionen



führen zu einem und demselben Product, welches bei der Verseifung Oxyphenylurethan und beim Erhitzen Benzoylcarbonylaminophenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO}$, liefert.

Experimentelles.

m-Nitrobenzoyl-*o*-oxyphenylurethan⁴⁾,
 $(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$,

wird sowohl aus Oxyphenylurethan und *m*-Nitrobenzoylchlorid als aus *m*-Nitrobenzoyl-*o*-aminophenol⁵⁾ und chlorkohlensaurem Aethyl erhalten. Es schmilzt bei 86.5° und eine Mischung der auf beiden

¹⁾ Diese Berichte 16, 630.

²⁾ $\text{o} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ und $\text{o} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$ sind zwei ganz stabile Isomere. Die Umlagerung erfolgt also nicht durch sprunghaften Austausch von Acylen.

³⁾ Siehe erste Mittheilung, S. 1056.

⁴⁾ Die angegebene Stellung der Acylgruppen beruht auf dem Nachweis der Verseifungsproducte *m*-Nitrobenzoesäure und Oxyphenylurethan. Bei den entsprechenden isomeren Diacylderivaten von *o*-Methylaminophenol, (Acyl¹⁾. $\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)$ (Acyl²⁾), wurde nachgewiesen, dass immer das an Sauerstoff gebundene (Acyl¹) zuerst bei der Verseifung abgespalten wird.

⁵⁾ Alkalilöslich, Schmp. 207°.

Wegen erhaltenen Präparate gab denselben Schmelzpunkt. Beide Präparate gaben auch dieselben Verseifungsproducte, *m*-Nitrobenzoesäure und Oxyphenylurethan.

$C_{16}H_{14}N_2O_6$. Ber. N 8.48, C 58.18, H 4.24.

Gef. » 8.72, » 57.81, » 4.32.

o-Oxyphenylmethyleurethan, $HO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)(COOC_2H_5)$, aus *o*-Methylaminophenol¹⁾ dargestellt, bildet bei 53° schmelzende Krystalle, welche leicht löslich in Alkalien sind. Durch Behandeln mit Benzoylchlorid wurde daraus das entsprechende Benzoat, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)COOC_2H_5$, erhalten. Dasselbe schmilzt bei 88–90°. Es wurde zur Analyse verwendet:

$C_{17}H_{17}NO_4$. Ber. N 4.68. Gef. N 4.79.

Aus Benzoyl-*o*-methylaminophenol ($C_6H_5 \cdot CON(CH_3)C_6H_4 \cdot OH$, Schmp. 162°) wurde mittels chlorkohlensaurem Aethyl die mit dem eben besprochenen Benzoat isomere Verbindung, Benzoyl-*o*-methylaminophenyläthylcarbonat, $C_6H_5 \cdot CON(CH_3)C_6H_4 \cdot OCO_2C_2H_5$, erhalten. Der Körper bildet lange, seideglänzende Nadeln, Schmp. 68°.

$C_{17}H_{17}NO_4$. Ber. N 4.68. Gef. N 4.80.

Die beiden Isomeren sind ganz beständig, geben nicht in einander über und verlieren bei der Verseifung zuerst das an Sauerstoff gebundene Acyl.

Einwirkung von Diazomethan auf *o*-Oxyphenylurethan:

o-Methoxyphenylurethan, $o-CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$.

Eine Aether-Lösung von Diazomethan, nach von Pechmann's Vorschrift dargestellt²⁾, wurde mit einer ebensolchen Lösung von 2 g Oxyphenylurethan gemischt und das Ganze auf dem Wasserbad eine Stunde lang erwärmt. Als die gelbe Farbe des Diazomethans unter Entwicklung von Stickstoff fast verschwunden war, wurde mehr Diazomethan zugegeben und wieder erwärmt, bis schliesslich eine länger bleibende Gelbfärbung einen Ueberschuss an Diazomethan anzeigte. Aus der mit Natronlauge und Salzsäure gewaschenen Aetherlösung wurde beim Abdampfen ein Oel erhalten, welches weder in Alkalien noch in Säuren löslich war und als *o*-Methoxyphenylurethan auf folgende Weise erkannt wurde: durch Behandeln des Urethans mit Phosphorpentachlorid in Chloroformlösung nach der Methode von Lengfeld und Stieglitz³⁾ wurde ein Harnstoff-

¹⁾ Zur Darstellung dieser Base in grösseren Mengen wurde Carbonylaminophenol in alkalischer Lösung mit Methyljodid behandelt und das Carbonylmethylaminophenol im Einschlussrohr mittels concentrirter Salzsäure verseift. Die Reactionen verlaufen glatt und gaben befriedigende Ausbeuten.

²⁾ Diese Berichte 28, 855.

³⁾ loc. cit.

chlorid erhalten, welches mit Ammoniak *o*-Methoxyphenylharnstoff, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, mit Anilin *o*-Anisidinphenylharnstoff, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, erzeugte. Der so erhaltene Anisidin-harnstoff gab den Schmp. $140-142^\circ$, welcher nicht erniedrigt wurde durch eine Beimischung von einem synthetischen, aus *o*-Anisidin und Kaliumcyanat dargestellten Präparat. Ebenso gab der Anisidinphenylharnstoff den richtigen Schmp. 144° , welcher unverändert blieb, als die Verbindung mit aus Anisidin und Phenylisocyanat dargestelltem Harnstoff gemischt wurde. Es wurde überdies an synthetischem *o*-Anisidinurethan gezeigt, dass die Behandlung mit Phosphorpentachlorid u. s. w. zu seinem Nachweis sehr gut geeignet ist.

o-Aminophenyläthylcarbonat, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Die Isolierung dieser interessanten Base — die erste ihrer Art in der *o*-Aminophenolreihe — geschieht auf folgendem einfachen Weg: einer mit Eis gekühlten Mischung von *o*-Nitrophenyläthylcarbonat (4 g) und concentrirter Salzsäure (15 ccm) wird Zinnpulver in kleinen Mengen unter Schütteln hinzugefügt, ohne dass man die Temperatur über 0° steigen lässt. Wird die Lösung genügend kalt gehalten, so scheidet sich fast gleich nach dem Klarwerden eine kleine Menge eines weissen, krystallinischen Niederschlages aus. Dieser enthält Zinn und ist wahrscheinlich ein Zinndoppelsalz. Sobald sich keine Krystalle mehr absetzen, wird die Lösung langsam in eine gut gekühlte Lösung von 50 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Wasser gegossen. Wenn dabei nicht genügend gekühlt wird, wird keine Aminbase erhalten. Die alkalische Lösung wird sofort sechs Mal mit Aether ausgeschüttelt, die Aetherlösung mit Wasser gewaschen und dann mit festem Aetzkali getrocknet. Wird in die Aetherlösung dann gut getrockneter Chlorwasserstoff geleitet, so erhält man einen reichlichen Niederschlag von salzsaurem Salz von *o*-Aminophenyläthylcarbonat; es wird auf ein Filter gebracht und auf Thontellern getrocknet. Die Ausbeute beträgt 60—70 pCt. der berechneten. Das Salz ist ganz beständig bei gewöhnlicher Temperatur; es schmilzt unter Zersetzung bei $150-152^\circ$.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NCl}$. Ber. Cl 16.32. Gef. Cl 16.42.

Das Chlorplatinat bildet gelbe Krystalle, etwas löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 25.16. Gef. Pt 25.22.

Wird eine wässrige Lösung des salzsauren Salzes erhitzt, so trübt sie sich, schon bevor sie zum Sieden kommt; die beim Abkühlen krystallisirende Ausscheidung ist Oxyphenylurethan (Schmp. $85-86.5^\circ$, unverändert durch Beimengen von Oxyphenylurethan) und löst sich jetzt leicht in Alkalien auf.

Aus dem salzsauren Salz wird die freie Aminbase durch Behandeln mit Natriumcarbonat in Gegenwart von Aether erhalten. Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, mit geschmolzenem Kaliumsulfat getrocknet und vorsichtig im luftleeren Raum eingeeengt. *o*-Aminophenyläthylcarbonat bildet ein basisches Oel, leicht löslich in verdünnter Säure, unlöslich in Alkali. Aus dem Oel konnten das Chlorid und das Chlorplatinat wiedergewonnen werden. Nach zwölfstündigem Stehen im Exsiccator war es fest geworden, es schmolz nun bei 86° , löste sich in Alkalien, aber nicht in Säuren — die feste Substanz ist *o*-Oxyphenylurethan, entstanden aus *o*-Aminophenyläthylcarbonat durch eine molekulare Umlagerung.

Benzoyl-*o*-oxyphenylurethan¹⁾, $C_6H_5CO.O.C_6H_4.NH.CO_2C_2H_5$, entsteht aus der Aminbase beim Behandeln mit Benzoylchlorid, sowohl in Gegenwart von Wasser und Alkali als auch in absolut ätherischer Lösung. Es schmilzt bei 76° und zeigt alle Eigenschaften der früher beschriebenen, aus Oxyphenylurethan und Benzoylchlorid erhaltenen Verbindung.

Eine eingehende Beschreibung der angeführten, sowie analoger Verbindungen und Reactionen wird in der nächsten Zeit in einer ausführlichen Abhandlung in *The American Chemical Journal* gegeben werden.

Chicago, den 10. December 1899.

24. S. Tanatar: Ueber Superoxyde.

(Eingegangen am 18. December 1899.)

Viele höchste Oxyde der Elemente enthalten mehr Sauerstoff, als ihrer Stellung im periodischen Systeme entspricht. Zur Erklärung dieser häufigen Ausnahmen hat man angenommen, dass nicht in allen Oxyden sämtliche Sauerstoffatome mit beiden Valenzen mit dem Elemente verbunden sind. Alle Superoxyde, in denen Sauerstoffatome wie im Wasserstoffsuperoxyd verkettet vorkommen, erzeugen bei der Zersetzung mit Säuren Wasserstoffsuperoxyd. Diese werden echte Superoxyde genannt. Andere Superoxyde erzeugen kein Wasserstoffsuperoxyd, sondern zersetzen es meistens energisch. Diesem Kriterium zur Unterscheidung beider Arten von Superoxyden hat Piccini²⁾ hinzugefügt, dass erstens alle echten Superoxyde in

¹⁾ Vgl. die erste Mittheilung, S. 1062 und S. 202, Anmerkung 4, dieser Mittheilung.

²⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. [1896], 12. 169.