

185. Hugo Schiff: Ueber Carbanilidsäureäther.

(Mitgetheilt von Hrn. Oppenheim.)

Der Carbanilidsäureäther ist von Wilm und Wischin (Ann. d. Chemie Bd. 147, p. 157) durch directe Einwirkung von Anilin auf Aethylchlorocarbonat als wohlkrystallisirte, unzersetzt flüchtige Verbindung erhalten worden. Um die Heftigkeit der Reaction zu mässigen, arbeitete ich in folgender Weise mit ätherischen Lösungen und erhielt dabei einen Carbanilidsäureäther von etwas abweichenden Eigenschaften. — In das mit dem 10 bis 15fachen Volum absoluten Aethers gemischte, von Aussen gekühlte Chlorocarbonat goss ich tropfenweise Anilin ein, bis auf ein Gewichtstheil des ersteren zwei Theile Base verbraucht waren. Die ätherische Lösung ward vom salzsauren Anilin abfiltrirt, dieses mehrmals mit absolutem Aether gewaschen und die Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft. Der dickflüssige Rückstand ward zur Entfernung eines kleinen Ueberschusses von Anilin mit angesäuertem, dann mit reinem Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet, von Neuem in absolutem Aether gelöst, und die filtrirte Lösung eingedampft. Der so erhaltene Aether, welcher selbst nach einer Woche bei 25—30° noch keine Spur von Krystallisation zeigte, ergab 65.4½ C und 7½ H, während die Formel



65.45½ C und 6.7½ H verlangt. Die Verbindung war also die gesuchte, und es wäre denkbar, dass der Unterschied auf einem grösseren oder geringeren Toluidingehalt des Anilins beruht. Das von mir angewandte kochte zwischen 184—186°.

Von den Angaben von Wilm und Wischin abweichend, fand ich ferner den in obiger Weise dargestellten Aether nicht unzersetzt flüchtig. Um denselben durch Destillation zu reinigen, wurde er in einer kleinen Retorte über freier Gasflamme rasch bis zu der Temperatur 230—240° erhitzt, bei welcher grössere Mengen überzugehen begannen.

Bis gegen 200° erleidet der Aether keine wesentliche Veränderung. Oberhalb 210° erfolgt Gasentwicklung (wohl Kohlensäure), es entweicht Aethylätherdampf und es destillirt eine farblose Flüssigkeit, namentlich zwischen 230 und 235°, wo das Thermometer stationär bleibt. Plötzlich erwärmt sich das Destillat, geräth in ein stossweises Kochen, entwickelt Aetherdampf und den Geruch des Phenylcyanats, und das ganze Destillat sowie die Flüssigkeit in der Destillationsröhre verwandelt sich in eine weisse Krystallmasse. Führt man zu destilliren fort, so erstarrt nun das weitere Destillat zu Krystallen, welchen eine farblose gelatinöse Substanz und eine wässrige Flüssigkeit beigemengt sind. Lässt man das Ganze einen Tag lang stehen, so ver-

schwindet der Geruch nach Phenylcyanat und es bilden sich noch weitere Krystalle. Beim Erwärmen im Wasserbade destillirt eine Flüssigkeit von intensivem Weingeistgeruch, und man erhält auch beim Erwärmen mit Jod und Kali einen reichlichen Niederschlag von Jodoform. Wird die getrocknete Masse mit Aether behandelt, so bleiben die Krystalle ungelöst. Beim Eindampfen des Aethers bleibt eine Gelatine, welche sich bei 200° nicht weiter verändert, aber nach mehreren Tagen noch reichlich Krystalle absetzt. Auch Benzin kann zur Trennung der Krystalle dienen. Man kann in dieser Weise durch abwechselnde Behandlung mit Aether oder Benzin und Ueberhitzung des beim Eindampfen bleibenden Rückstandes noch einen grossen Theil in Krystalle verwandeln, zuletzt bleibt aber immer noch eine ziemliche Menge nicht krystallisirbarer Substanz, deren weitere Bearbeitung nicht mehr lohnend ist.

Die krystallisirte Gesamtmasse kann durch öftere fraktionirte Krystallisation aus starkem Alkohol in drei Portionen zerlegt werden, welche das Gemeinschaftliche zeigen, beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge oder leichter beim Schmelzen mit Kalihydrat in Anilin und Kohlensäure zu zerfallen, und beim raschen Erhitzen für sich intensiven Geruch nach Phenylcyanat zu entwickeln. Man erhält:

1) Kleine farblose concentrisch gruppirte Prismen, unlöslich in Wasser und Aether, kaum löslich in kaltem, und auch sehr schwer löslich in kochendem Weingeist, löslicher dagegen in einer weingeistigen Lösung der sub 2 und 3 zu beschreibenden Verbindungen; ziemlich löslich in heissem Benzol, aber daraus weniger gut krystallisirend. Schmelzpunkt bei verschiedenen Fractionen beobachtet 214—216°, corrigirt 222°. — Die C, H, N, Bestimmung führte zur einfachsten Formel C_7H_5NO des Phenylcyanats, die Verbindung ist aber offenbar das vor Kurzem von Hofmann (diese Berichte 1870, p. 267) beschriebene

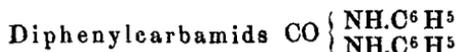


Hofmann lässt die Frage offen, ob die Phenylverbindung, ähnlich wie das entsprechende Methylderivat, sich unter dem Einfluss der Wärme in



umwandeln könne. Ohne Zweifel tritt bei der Zersetzung des Carbanilsäureäthers Phenylcyanat aus, condensirt sich zu Isocyanurat, welches sich dann seinerseits bei der Destillation zu Phenylcyanurat umsetzt. Die Verbindung kann in kleinen Mengen unzersetzt sublimirt werden.

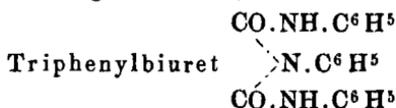
2) Glänzende lange Nadeln, leicht löslich in heissem Weingeist und auch in kaltem viel löslicher als (1), etwas löslich in Aether und in allerdings geringer Menge auch in siedendem Wasser. Bei verschiedenen Fractionen wurde der Schmelzpunkt 200° — 203° beobachtet. Diese Krystalle bilden den Haupttheil der Umsetzungsprodukte des Carbanilsäureäthers. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des



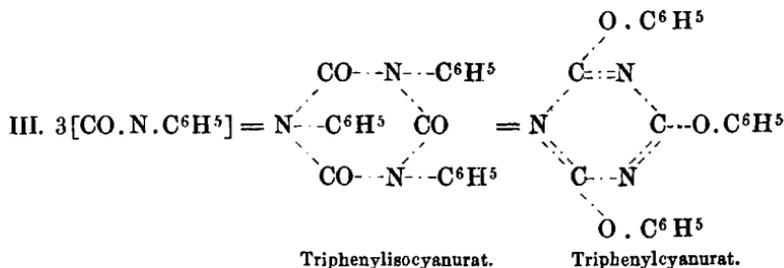
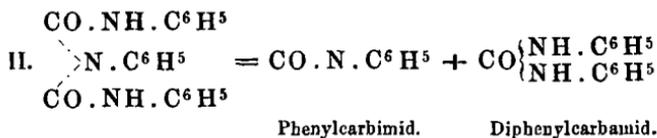
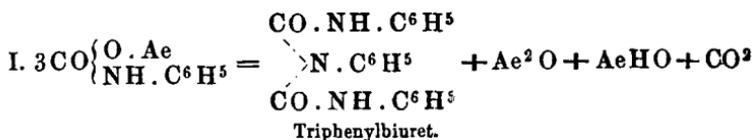
Bei Vergleichung mit reinem Diphenylcarbamid konnte in der That kein Unterschied aufgefunden werden.

3) Der auch in kaltem Alkohol ziemlich lösliche und daher in den Mutterlaugen bleibende Antheil; er zeigt sich auch in Aether und Benzin ziemlich löslich, nicht dagegen in Wasser. Aus keinem dieser Lösungsmittel kann er gut krystallisirt erhalten werden. Am besten kocht man die weingeistige Lösung mit wenig Kohle zur Entfernung eines harzigen Körpers, und schlägt mehrere Male durch Wasser nieder. In dieser Weise erhält man eine undeutlich krystallinische gelbliche Verbindung, welche bei etwa 105° schmilzt und bezüglich ihrer Zusammensetzung gerade Mittelzahlen zwischen Phenylcarbamid und Diphenylcarbamid liefert. Gewöhnliche concentrirte Salpetersäure verwandelt sie schon in der Kälte in ein gefärbtes Harz, während diese Säure in der Kälte auf Phenylcyanurat gar nicht und auf Diphenylcarbamid erst nach längerer Zeit einwirkt. Die Verbindung kann destillirt werden, aber das Destillat erstarrt zum Theil krystallinisch und liefert nun nach dem Waschen mit Aether die sub 1 und 2 beschriebenen Krystalle.

Die Verbindung kann ihren Eigenschaften nach nicht als Gemenge von 1. und 2. betrachtet werden; man hat sie vielmehr als selbstständige Verbindung aufzufassen, und zwar als ein



Sie bildet augenscheinlich den Haupttheil der oben erwähnten gelatinösen Masse und zugleich das nothwendige Zwischenglied zwischen dem dickflüssigen Carbanilsäureäther und dem sub 1. und 2. erwähnten Zersetzungsprodukten. Lässt man den in Zersetzung begriffenen Aether erkalten, nachdem bei etwa 210 — 220° die erste reichliche Entwicklung von Aether-, Alkohol- und Phenylcyanat-Dampf erfolgt ist, so erstarrt der Rückstand zu einem bernsteinfarbenen Glas. Dieses ist ohne Zweifel unreines Triphenylbiuret, welches sich dann bei der Destillation zwischen 230 und 240° grösstentheils in Phenylcarbamid und Diphenylcarbamid zerlegt. Die folgenden Formeln geben uns hiernach ein Bild von der Zersetzung des Carbanilsäureäthers:



Das Auftreten von Diphenylcarbamid ist bereits von Wilm und Wischin bei Zersetzung des Carbanilidsäureäthers mittelst Anilin oder mittelst concentrirter Kalilauge beobachtet worden. Den Schmelzpunkt und die Löslichkeit in absolutem Alkohol haben sie ohne Zweifel mit der vermeintlich reinsten ersten Krystallisation bestimmt, und sie finden für den auch in siedendem Alkohol nur äusserst schwierig löslichen Körper einen Schmelzpunkt von 225⁰. Dies ist aber gerade der von Hofmann für Triphenylisocyanurat bestimmte Schmelzpunkt. Auch ist das Diphenylcarbamid in heissem Alkohol leicht löslich und es wäre hiernach nicht unmöglich, dass schon Wilm und Wischin das bei der Zersetzung der Carbamidsäureäthers auftretende Isocyanurat in Händen gehabt hätten.

Aethylanilin wirkt auf Aethylchlorocarbonat weit weniger heftig als Anilin. Der flüssige Aethylphenylcarbaminsäureäther erleidet beim Erhitzen keine der obigen vergleichbare Zersetzung. Im Oelbad bei 245—250⁰ destillirt eine schwach gelbliche Flüssigkeit, welche ich noch nicht analysirt habe, die aber wahrscheinlich der unzersetzte Aether ist.

Florenz, Istituto superiore. Juni 1870.