

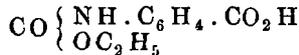
mit Chlorkalklösung keine Fuchsinreaction, löste sich leicht und ohne Bildung von Anilinsulfat in verdünnter Schwefelsäure und wurde seine völlige Reinheit schliesslich noch durch eine Elementaranalyse bestätigt.

Lausanne, im März 1878.

169. C. Wachendorff: Ueber Urethan-Benzoësäure.

(Eingegangen am 5. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor zwei Jahren hat Griess¹⁾ durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure die Oxäthylcarboxamido-benzoësäure



dargestellt und gleichzeitig die einfachen Beziehungen dieser Säure zum Urethan durch ihre Synthese aus Amidobenzoësäure und Chlorkohlensäure-Aethyläther nachgewiesen. Durch letztere Reaction erhielt auch ich vor längerer Zeit, bevor ich von den Griess'schen Versuchen Kenntniss hatte, die Oxäthylcarboxamidobenzoësäure, welche ich im Folgenden mit dem kürzeren Namen Urethan-Benzoësäure bezeichnen werde. Es waren wesentlich zwei Gesichtspunkte, welche mich neuerdings zum Studium dieser Säure (im Einverständniss ihres Entdeckers) veranlassten.

Nach der grundlegenden Untersuchung A. W. Hofmann's besitzen die Urethane die Fähigkeit unter Abspaltung von Alkohol in die zugehörigen Isocyanate überzugeben; daher konnte man die Umwandlung der Urethan-Benzoësäure in ein eigenthümliches Derivat der Isocyansäure, $\text{CON} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, erwarten, welches Rathke und Schaefer²⁾ allerdings schon im Jahre 1873 aus Senfölbzenzoësäure gewonnen, damals aber aus Mangel aus hinreichendem Material nicht eingehender studirt haben. Ferner wünschte ich festzustellen, ob die Urethan-Benzoësäure in ähnlicher Weise, wie sich Urethan in Harnstoff überführen lässt, durch Ammoniak und Amine in Uramido-benzoësäure und deren Substitute umgewandelt werde oder aber der wahrscheinlicheren Spaltung in Harnstoff beziehungsweise substituirte Harnstoffe und Amidobenzoësäure unterliege.

Erhitzt man Urethan-Benzoësäure wenige Grade über ihren Schmelzpunkt, so spaltet sie Alkohol und Kohlensäure ab, und die Schmelze erstarrt unter lebhafter Gasentwicklung allmählich wieder zu einer spröden Masse. Aus dieser konnten durch geeignete Behandlungsweise bis jetzt zwei Produkte isolirt werden: 1) eine sehr

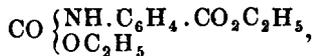
¹⁾ Diese Berichte IX, 796.

²⁾ Ann. Ch. Ph. 169, 101.

hoch schmelzende Säure, 2) ein indifferenten Körper vom Schmelzpunkt 100—101°.

Die Reindarstellung der Säure (1) bot erhebliche Schwierigkeiten, weil sie sich in den meisten, zur Krystallisation verwendbaren Lösungsmitteln nur sehr schwer löste und weder selbst krystallisirte, noch auch krystallisirbare Salze gab. Nur der Aethyläther zeigte bessere Eigenschaften und schied sich nach hinlänglicher Reinigung aus heissem verdünnten Alkohol in kleinen, wolligen Nadelchen aus, welche bei 160.5° schmolzen. Er ist nach Eigenschaften und Zusammensetzung identisch mit dem Aethyläther der Carboxamidobenzoëssäure, $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$, welche von Griess¹⁾ zuerst aus Uramidobenzoëssäure dargestellt und später von Rathke und Schaefer²⁾ als Harnstoff-Benzoëssäure beschrieben worden ist.

Der indifferente Körper (2) krystallisirte aus heissem verdünnten Alkohol in glänzenden Blättchen oder Täfelchen. Seine Zusammensetzung stimmte mit der Formel des Urethan-Benzoëssäure-Aethyläthers überein

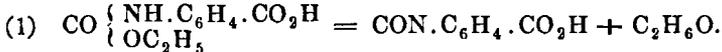


mit welchem er in der That identisch ist.

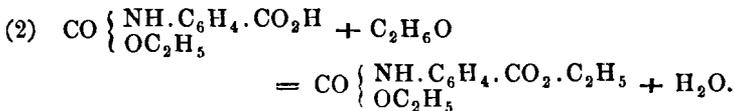
Dieser Aether ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform. Von kaltem Wasser wird er nicht gelöst, ziemlich leicht von heissem Wasser, aus dem er sich beim Erkalten in dünnen, farbigen Blättchen ausscheidet. Aus heissem Alkohol krystallisirt er in mikroskopischen Täfelchen, welche oft zu gut ausgebildeten Zwillingen verwachsen sind.

Die auf den ersten Blick etwas befremdliche Spaltung der Urethan-Benzoëssäure in Carboxamidobenzoëssäure, Urethan-Benzoëssäure-Aether, Alkohol und Kohlensäure wird sofort verständlich, wenn man der Reaction schrittweise folgt und dabei dem chemischen Charakter der Zwischenprodukte Rechnung trägt.

Dem Typus der Urethane angehörend, zerfällt die Urethan-Benzoëssäure zunächst in $\text{CON} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ und Alkohol

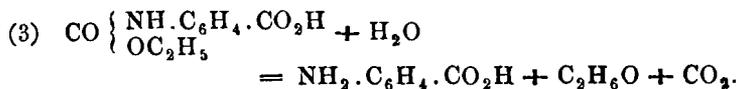


Der Alkohol ätherificirt ein zweites Molecül Urethan-Benzoëssäure, wodurch Wasser gebildet wird, welches die Verseifung und Spaltung eines dritten Molecüls Urethan-Benzoëssäure veranlasst.

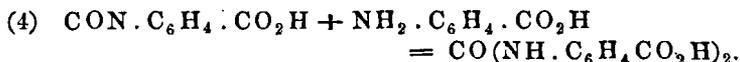


¹⁾ Zeitschr. f. Ch. IV, 389 und 650.

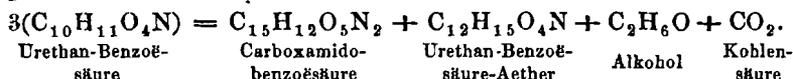
²⁾ L. c.



Endlich vereinigen sich, nach Analogie der Harnstoff-Bildung aus Cyansäure und Ammoniak, $\text{CON} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (1) und Amidobenzoëssäure (3) zu Carboxamidobenzoëssäure:



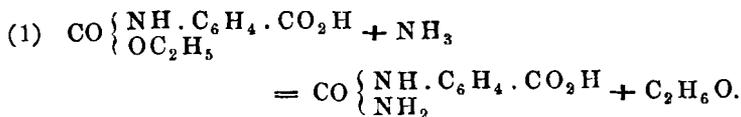
Will man sämmtliche Gleichungen vereinigen, so nehmen sie folgende summarische Form an:

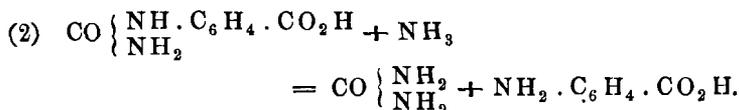


Freilich bleiben diese Gleichungen hypothetisch, solange sie nicht durch quantitative Versuch gestützt werden, indess darf man bezüglich dieser Forderung doch nicht ausser Acht lassen, dass neben den genannten Reactionen andere — und nicht immer in untergeordneter Weise — verlaufen, und dass in den seltensten Fällen eine exacte Trennung so mannigfacher Reactionsproducte ohne erheblichen Verlust ausführbar ist.

Den Aethyläther der Urethan-Benzoëssäure kann man aus dem Silbersalz dieser Säure oder zweckmässiger durch Sättigen der alkoholischen Säure-Lösung mit Salzsäure darstellen. Er ist beständiger als die Urethan-Benzoëssäure und zersetzt sich bei der Destillation nur zum kleinsten Theil, aber — wie jene — unter Abspaltung von Alkohol und Kohlensäure. In beiden Fällen nimmt demnach die Reaction eine verwandte Richtung, nur spaltet sich der Aether noch viel weniger glatt und verwandelt sich (vermuthlich unter Abgabe von Wasser) in harzartige Produkte. In der That gelang es nur einmal, aus dem Aether eine kleine Menge eines in moosartig verflochtenen Nadelchen krystallisirenden Körpers (Schmelzpunkt 160 bis 161°) zu gewinnen, welcher aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem Aethyläther der Carboxamidobenzoëssäure identisch ist.

Wird Urethan-Benzoëssäure mit alkoholischem Ammoniak auf 180° erhitzt, so entsteht Amidobenzoëssäure (Schmelzpunkt 172°) und Harnstoff, welcher an seinem Schmelzpunkt (130°) und der charakteristischen Biuret-Reaction erkannt wurde. Die Reaction lässt sich durch folgende beide Gleichungen veranschaulichen:

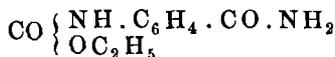




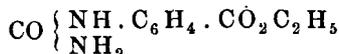
Von diesen Gleichungen erscheint die letztere als Umkehrung der Griess'schen Synthese der Uramidobenzoësäure, welche bekanntlich durch Zusammenschmelzen von Amidobenzoësäure mit Harnstoff entsteht, während im Uebrigen für beide Gleichungen die Umwandlung des Carbanilidsäure-Aethyläthers¹⁾ in Harnstoff und Anilin als prototypische Reaction gelten kann.

Aehnlich der Urethan-Benzoësäure verhält sich deren Aethyläther gegen alkoholisches Ammoniak; er geht unter denselben Reactionsbedingungen in Harnstoff und Amidobenzoësäure-Aethyläther über.

Durch wässriges Ammoniak (spec. Gew. 0.910) wird Urethan-Benzoësäure ebenfalls in Amidobenzoësäure und Harnstoff resp. dessen Zersetzungsprodukte, Ammoniak und Kohlensäure, gespalten, während ihr Aethyläther — vorausgesetzt, dass die Temperatur nicht über 100° hinaus steigt — zu einem Theil verseift, zum andern in das Amid



verwandelt wird. Dass dem Amid diese Constitution, und nicht die gleichfalls denkbare



zukommt, dass es mit anderen Worten als Abkömmling des Urethans und nicht des Harnstoffs aufzufassen ist, habe ich durch seine Ueberführung in Urethan-Benzoësäure festgestellt.

Das Urethan-Benzamid besitzt schwach basische Eigenschaften und löst sich in concentrirter Salzsäure, besonders beim Erwärmen. Es ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, auch in Chloroform, schwer löslich in Benzol, selbst in heissem Benzol, aus welchem es beim Erkalten in platten Nadelchen vom Schmelzpunkt 157—158° krystallisirt. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, leichter in heissem Wasser.

Die Einwirkung des Anilins auf Urethan-Benzoësäure-Aethyläther ist im Princip von der Wirkungsweise des Ammoniaks nicht verschieden. Wie dort tritt auch hier Amidobenzoësäureäther unter den Spaltungsprodukten auf, und an Stelle von Harnstoff Diphenylharnstoff; dass sich gleichzeitig in geringerer Menge Triphenylcyanurat bildet, ist sehr wahrscheinlich, doch bisher nicht erwiesen. Der Di-

¹⁾ Wilm und Wischin, Ann. Chem. Pharm. 147, 157. Vergl. auch Claus, diese Berichte IX, 693.

phenylharnstoff wurde durch seine Ueberführung in Phenylisocyanat und α -Triphenylguanidin identificirt.

Schliesslich bemerke ich, dass die Mehrzahl der erwähnten Reactionsproducte analysirt wurde.

Vorstehende Versuche habe ich im chemischen Institute des Herrn Professor Dr. Th. Zincke in Marburg begonnen und im Universitäts-Laboratorium zu Bonn beendigt.

170. E. v. Gerichten u. W. Rössler: Ueber die Fittica'sche Oxyparatoluylsäure.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie. Erlangen.]
(Eingegangen am 4. April; verl. in d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Fittica beschrieb im 7. Jahrgang dieser Berichte S. 927 eine Oxyparatoluylsäure, die er aus der gewöhnlichen Nitrotoluylsäure (Schmpkt. 190°) aus Cymol durch Amidirung, Diazotirung u. s. w. erhalten haben will. Diese Oxytoluylsäure färbt Eisenchlorid nicht. Eine andere Oxyparatoluylsäure erhielt jüngst O. Jacobsen ¹⁾ durch Schmelzen von Paroxylenol mit Kalihydrat; diese Oxytoluylsäure schmilzt bei 174°. Die dritte bis jetzt beschriebene Oxytoluylsäure ist die von Flesch aus Sulfotoluylsäure und von v. Gerichten aus Chlor- und Bromtoluylsäure erhaltene (Schmpkt. 203°). Theoretisch vorauszusehen sind zwei Oxyparatoluylsäuren.

Betrachtet man die Barium- und Calciumsalze der Chlor-, Brom- und Nitrotoluylsäure (Schmpkt. 190°), so fällt die ausserordentliche Uebereinstimmung desselben auf, eine Uebereinstimmung, die auf analoge Beziehungen der negativen Atome resp. Atomgruppen zu Methyl und Carboxyl in obigen drei substituirten Toluylsäuren schliessen lassen darf. Wir haben nämlich:

Bromtoluylsaures Barium $(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot BrCOO)_2 Ba + 4H_2O$
(Jannasch und Dickmann).

Chlortoluylsaures Barium $(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot ClCOO)_2 Ba + 4H_2O$
(v. Gerichten).

Nitrotoluylsaures Barium $(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2COO)_2 Ba + 4H_2O$
(Ahrens).

Bromtoluylsaures Calcium $(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot BrCOO)_2 Ca + 3H_2O$
(Jannasch und Dickmann).

Chlortoluylsaures Calcium $(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot ClCOO)_2 Ca + 3H_2O$
(v. Gerichten).

Nitrotoluylsaures Calcium $(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2COO)_2 Ca + 3H_2O$
(Ahrens).

¹⁾ Diese Berichte XI, 381.