

Das Phtalylpropionamid von Gabriel ist mit grosser Wahrscheinlichkeit als Phtalimidylpropionsäure, als das Homologe der Phtalimidyl-essigsäure zu bezeichnen.

Reducirt man die Phtalimidyl-essigsäure in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich dunkelviolett, und Salzsäure fällt eine beinahe schwarze, nicht näher untersuchte Verbindung.

562. H. Hager: Ueber die Einwirkung von Chlorameisensäureäther auf Paranitranilin.

[Aus dem Göttinger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 14. November.)

Vorliegende Arbeit, die auf Veranlassung des Hrn. Prof. Hübner unternommen und unter steter Leitung desselben ausgeführt wurde, schliesst sich eng an die ebenfalls aus dem hiesigen Laboratorium stammende von Rudolph an, der einige Derivate beschrieb, die er durch Einwirkung von Chlorameisensäureäther auf Orthonitranilin erhielt¹⁾.

p-Nitrophenylurethan (Phenylparanitrourethan).

Man erhält dasselbe in Form einer dunkel- bis hellbraunen krystallinischen Schmelze bei ungefähr 3stündigem Erhitzen von 6 g Paranitranilin mit 6 g Chlorameisensäureäther in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 120—130° C. unter reichlicher Entwicklung von Salzsäuregas. Die Verbindung ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich mit dunkelbrauner Farbe in Alkohol, aus welchem sie in langen, seidenglänzenden, hell- bis dunkelbraunen Nadeln krystallisirt, die bei 129° C. schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
für C_6H_4 $\begin{matrix} \text{I} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{p} \\ \text{NO}_2 \end{matrix} \text{NHCOOC}_2\text{H}_5$		
C	51.43	51.54 pCt.
H	4.76	4.96 »
N	13.33	13.54 »
O	30.48	— »

In den eingedampften Mutterlaugen fand sich stets in sehr geringen Mengen ein krystallisirter, blauer, metallisch glänzender Körper

¹⁾ Diese Berichte XII, 1295.

vor, dessen Lösung Seide schön blau färbt. Leider gelang es mir trotz vieler Versuche nicht, diesen Körper in grösserer Menge zu erhalten.

p-Amidophenylurethan (Phenylenparaamidourethan).

Das *p*-Nitrophenylurethan wurde mit Zinn und Salzsäure amidirt, die Salzsäure abgedampft und das Zinn durch Fällen mit Schwefelwasserstoff entfernt. Aus der concentrirten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes schied sich auf Zusatz von Alkalilauge die Base in Form von öligen Tropfen ab. Dieselbe ist in Wasser ziemlich schwer löslich, leicht löslich dagegen in Benzol. Beim freiwilligen Verdunsten des Benzols erhält man zolllange, durchsichtige, braune Prismen. Aus Alkohol scheidet sich das Urethan strahlig-krystallinisch ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 71—72° C. Eisenchlorid fällt aus der wässrigen Lösung einen grünen Körper, der sofort schwarz wird und sich dann in Alkohol leicht mit violetter Farbe löst.

Während durch Destilliren des Phenylurethans unter Alkoholabspaltung Phenylcyanat entsteht, werden aus substituirten Urethanen der Benzolreihe, bei denen eine Amidogruppe in der Orthobeziehung zur Urethangruppe sich befindet, beim Erwärmen unter Alkoholabspaltung Harnstoffe gebildet. So erhielt Rudolph aus *o*-Amidophenylurethan *o*-Amidophenylharnstoff. Beim Phenylenparaamidourethan konnte eine derartige Reaction nicht wahrgenommen werden.

Ebenso gelang es mir nicht durch Zusatz von Kaliumnitritlösung zu der Lösung des salzsauren *p*-Amidophenylurethan eine Base von der Form



wie sie Rudolph aus der Orthoverbindung erzielte, zu erhalten, da nach Hofmann und Ladenburg¹⁾ nur die Orthodiamine nach der Gleichung: $\text{R}''(\text{NH}_2)_2 + \text{HNO}_2 = \text{R}''(\text{N}_3\text{H}) + 2\text{H}_2\text{O}$ durch Salpetrigsäure zersetzt werden. Die Analysen der Basen gaben folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden
für C_6H_4	$\begin{array}{c} \text{NHCOOC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$	
C	60.00	59.83 pCt.
H	6.66	6.72 »
N	15.55	15.71 »
O	17.77	— »

¹⁾ Diese Berichte X, 219.

An Salzen wurden untersucht:

a) Das salzsaure Salz ist leicht löslich in Wasser, bildet farblose Nadeln.

	Berechnet		Gefunden
für $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NHCOOC_2H_5 \\ NH_2 \cdot HCl \end{array} \right\rangle$			
Cl	16.40		16.54 pCt.

b) Das Quecksilberdoppelsalz krystallisirt aus stark salzsaurer Lösung in langen, hell violetten Nadeln.

	Berechnet		Gefunden	
für $[C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NHCOOC_2H_5 \\ NH_2 \cdot HCl \end{array} \right\rangle]_4 \cdot HgCl_2$			I.	II.
Hg	17.59		17.21	17.79 pCt.

c) Das Zinnchloriddoppelsalz bildet farblose Blättchen.

	Berechnet		Gefunden
für $[C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NHCOOC_2H_5 \\ NH_2 \cdot HCl \end{array} \right\rangle]_3 \cdot SnCl_4$			
Sn	12.97		12.56 pCt.

d) Das Platindoppelsalz wird als hellbrauner Niederschlag gefällt, der sich schon beim Kochen mit Wasser zersetzt.

	Berechnet		Gefunden
für $[C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NHCOOC_2H_5 \\ NH_2 \cdot HCl \end{array} \right\rangle]_2 \cdot PtCl_4$			
Pt	25.27		25.00 pCt.

e) Das schwefelsaure Salz ist leicht löslich in Wasser und bildet concentrisch gruppirte, baumförmige Verästelungen.

	Berechnet		Gefunden
für $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NHCOOC_2H_5 \\ NH_2 \cdot SO_2 \left\langle \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \right\rangle \end{array} \right\rangle$			
S	11.51		10.54 pCt.

f) Das oxalsaure Salz ist sehr schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser. Man erhält es in violetten Nadeln.

	Berechnet		Gefunden
für $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NHCOOC_2H_5 \\ NH_2 \cdot \begin{array}{l} COOH \\ \vdots \\ COOH \end{array} \end{array} \right\rangle$			
N	10.37		10.28 pCt.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf *p*-Amidophenylurethan unter Wärmevermeidung.

p-Benzoylamidophenylurethan (Phenylenparaamido-benzoylurethan).

Phenylenparaamidourethan wurde in viel kaltem Benzol gelöst und nach und nach ein Gemisch von Benzol und der berechneten

Menge Benzoylchlorid hinzugefügt. Die in Form einer gallertartigen Masse ausgefallene Benzoylverbindung ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, aus welchem sie in feinen, ganz schwach violetten Nadeln krystallisiert, ziemlich schwer löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 230° C.

	Berechnet	
	$\begin{array}{l} \text{I} \\ \text{NHCOOC}_2\text{H}_5 \\ \text{für } \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{p} \\ \text{NHCOOC}_6\text{H}_5 \end{array}$	Gefunden
	N 9.86	10.06 pCt.

Ein Versuch, diese Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.530 zu nitriren, ergab nur geringe Ausbeute einer bei 210° schmelzenden, aus Alkohol in feinen gelben Nadeln krystallisirenden Trinitroverbindung, die in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist.

	Berechnet		
	$\begin{array}{l} \text{I} \\ \text{NHCOOC}_2\text{H}_5 \\ \text{für } \text{C}_6\text{H}_2 \\ \text{p} \\ \text{NHCOOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \\ \text{(NO}_2\text{)}_2 \end{array}$	oder eine isomere Verbin- dung	Gefunden
	N 16.71		I. II.
			16.64 16.53 pCt.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf salzsaures *p*-Amidophenylurethan bei 140 — 150° C.

Erhitzt man gleiche Moleküle des salzsauren *p*-Amidophenylurethans und Benzoylchlorid 3 Stunden lang in zugeschmolzenen böhmischen Röhren auf 140 — 150° C., so erhält man eine in Wasser unlösliche, in Alkohol fast unlösliche und in Eisessig ungemein schwer lösliche Verbindung, die aus letzterem Lösungsmittel in feinen, farblosen Nadeln krystallisiert. Der Schmelzpunkt der Verbindung war mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln nicht zu bestimmen; derselbe wurde noch nicht bei 360° C. erreicht. Der Körper bildet sich allem Anschein nach aus 2 Molekülen *p*-Benzoylamidophenylurethan unter Abspaltung von Aethylamin und Kohlendioxyd, eine Annahme, die auch durch die ausgeführten Analysen bestätigt wird.

	Berechnet	
	$\begin{array}{l} \text{für } \text{N} \\ \text{I} \\ \text{(C}_6\text{H}_4\text{NHCOOC}_6\text{H}_5\text{)}_2 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	Gefunden
	C 72.65	72.31 pCt.
	H 5.22	6.04 »
	N 8.77	I. II.
	O 13.66	8.70 8.64 pCt.
		—

Leider gelang es mir bisher nicht, in dem Röhreninhalt Aethylamin nachzuweisen. Ich erhielt zwar durch geeignete Behandlung desselben ein orangerotes Platindoppelsalz, dessen Analyse aber zu wenig Platin ergab und wegen Mangel an Material nicht wiederholt werden konnte.

Orthoparadinitrophenylurethan.

Trägt man in Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.530 *p*-Nitrophenylurethan unter gleichzeitiger Abkühlung des Becherglases, in welchem die Nitrirung vorgenommen wird, mit kaltem Wasser so lange ein, als es noch leicht gelöst wird, so erhält man ein bei 110—111° C. schmelzendes Dinitrourethan in nahezu quantitativer Menge. Das Dinitrourethan ist schwer löslich in heissem Wasser, leichter in Alkohol, aus welchem es in hellbraunen Nadeln krystallisirt, und zeichnet sich durch seine grosse Reaktionsfähigkeit aus.

Um die Stellung der neu eingetretenen Nitrogruppe sicher festzustellen, wurde auch *p*-Nitrophenylurethan ganz in derselben Weise, wie die Paraverbindung nitrirt, wobei sich herausstellte, dass in weitaus grösster Menge ebenfalls das bei 110—111° C. schmelzende Dinitroprodukt entstanden war, ein sicherer Beweis, dass hier Orthoparadinitrophenylurethan vorliegt.

Berechnet		
	NHCOOC ₂ H ₅	
für C ₆ H ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{N} \\ \text{P} \\ \text{N} \end{array} \text{O}_2$	Gefunden
C	42.35	42.22 pCt.
H	3.53	4.04 »
N	16.47	16.62 »
O	37.65	— »

Umsetzungen des Orthoparadinitrophenylurethans.

a) Bildung von Diorthoparadinitrophenylamin (Tetranitrodiphenylamin).

Erwärmt man eine alkoholische Lösung von gleichen Theilen Orthoparadinitrophenylurethan und Kaliumhydroxyd $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde in einem Kölbchen mit Steigrohr auf dem Sandbad mit einer möglichst kleinen Flamme, so färbt sich die Lösung unter gleichzeitigem Entweichen von Ammoniak tief roth und es entsteht nicht, wie ich Anfangs vermuthete, ein Kaliumdinitrophenolat, sondern es bildet sich ein neues Tetranitrodiphenylamin. Ein Versuch, die Ausbeute, die

wenig mehr wie 10 pCt der theoretisch berechneten betrug, durch längeres Erhitzen zu steigern. schlug fehl, da eine tief eingreifende Zersetzung stattfand.

Das Diorthoparadinitrophenylamin schmilzt bei 180° C., ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Aus ersterer Lösung erhält man es in rothbraunen Blättchen, aus letzterer in gelben Nadeln und Prismen. Wie die 3 bereits bekannten Tetranitrodiphenylamine, löst es sich in Alkalilauge mit dunkelrother Farbe und giebt beim Erhitzen mit derselben Ammoniak ab. Es ist das erste Tetranitrodiphenylamin, von dem mit Sicherheit ausgesagt werden kann, dass es symmetrisch ist in Bezug auf Vertheilung der Nitrogruppen.

Berechnet		
für N	$\left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \\ \text{H} \end{array} \right\rangle_2$	Gefunden
N	20.06	20.22 pCt.

b) Amidirung des Orthoparadinitrophenylurethans mit Schwefelwasserstoff. Paranitroorthoamidophenylurethan und Paranitroorthoimidophenylharnstoff.

In eine alkoholische Lösung von Paraorthodinitrophenylurethan, die mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von Ammoniak versetzt war, wurde bei einer Temperatur von 60—70° C. bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nachdem die Flüssigkeit eingedampft war, stellte sich beim Lösen des Rückstandes in verdünnter Salzsäure der merkwürdige Umstand heraus, dass beim Erwärmen mit verdünnten Säuren das Paranitroorthoamidophenylurethan unter Abspalten von Alkohol in den Paranitroorthoamidoharnstoff übergeht.

Zugleich geht hieraus hervor, dass beim Amidiren von Orthoparadinitrophenylurethan mit Schwefelwasserstoff nur die Orthogruppe in die Amidogruppe übergeführt wird, da, wie oben erwähnt, eine Amidogruppe, die sich in Parabeziehung zur Urethangruppe befindet, nicht im Stande ist, unter Alkoholabspaltung einen Harnstoff zu liefern.

Der Paranitroorthoimidophenylharnstoff krystallisirt aus Wasser, in welchem er nicht sehr schwer löslich ist, in schwach grün gefärbten Nadeln, die sich baumförmig aneinanderlagern. In Alkohol ist er leicht löslich und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in farblosen Nadeln. Von Alkalilauge wieder selbst in der Kälte ohne Salzbildung mit tiefrother Farbe leicht aufgenommen und aus dieser Lösung durch Salzsäure unter Entfärbung wieder ausgefällt. Der Harnstoff schmilzt noch nicht bei 300°.

Das Paranitroorthoamidophenylurethan erhält man am einfachsten durch Lösen von Dinitrourethan in heisser, dünner Schwefelammonlösung, wobei diese eine rothe Farbe annimmt. Man filtrirt die

kochende Lösung und reinigt das beim Erkalten ausgeschiedene Urethan durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Das Paranitroorthoamidophenylurethan ist in Wasser sehr schwer löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol. Aus Wasser scheidet es sich in orangerothern Nadelchen, aus Alkohol in orangerothern Nadeln und Prismen ab, die einen gelben Reflex besitzen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 162° C. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus findet eine reichliche Gasentwicklung statt, und es entsteht ebenfalls der Paranitroorthoimidophenylharnstoff.

Analysen des Paranitroorthoamidophenylurethans:

Berechnet		
	$\begin{array}{c} \text{I} \\ \text{NHCOC}_2\text{H}_5 \\ \circ \\ \text{für C}_6\text{H}_3\text{---N} \\ \text{H}_2 \\ \text{P} \\ \text{NO}_2 \end{array}$	Gefunden
C	48.00	47.71 pCt.
H	4.88	4.96 »
N	18.67	18.54 »
O	28.45	—

Analysen des Paranitroorthoimidophenylharnstoff:

Berechnet		
	$\begin{array}{c} \text{I} \\ \text{NH} \\ \circ \\ \text{für C}_6\text{H}_3\text{---N} \\ \text{H} > \text{CO} \\ \text{P} \\ \text{NO}_2 \end{array}$	Gefunden
C	46.93	46.47 pCt.
H	2.79	3.31 »
N	23.46	I. 23.18 II. 23.22 pCt.
O	—	—

c) Amidirung des Orthoparadinitrophenylurethans mit Zinn und Salzsäure.

Bildung von salzsaurem Paraamidoorthoimidophenylharnstoff.

Das Orthoparadinitrophenylurethan wurde auf dieselbe Weise midirt, wie das *p*-Nitrophenylurethan. Wie nach den bisherigen Untersuchungen zu erwarten war, hatte sich auch hier Alkohol abgespalten, und es resultirte das salzsaure Salz des Paraamidoorthoimidophenylharnstoffs, welches in Wasser ungemein leicht, etwas schwerer in stark salzsäurehaltigem Wasser löslich ist mit tief violetter Farbe. Aus letzterer Lösung scheidet es sich beim Erkalten in kleinen violetten, zu Warzen vereinigten Nadeln ab.

