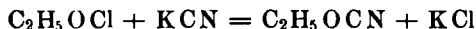


## 185. Traugott Sandmeyer: Ueber Derivate der Kohlensäure.

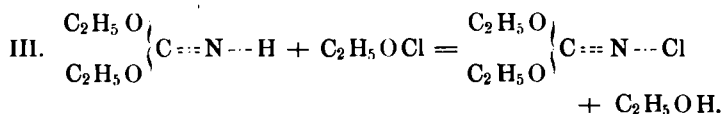
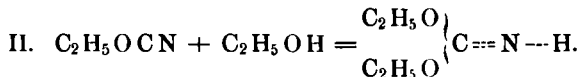
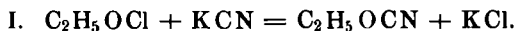
(Eingegangen am 9. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

## Chlorimidokohlensäureäthylester.

Als Beispiel der zweiten, vorhin erwähnten Reactionsart liess ich Aethylhypochlorit in eine concentrirte Cyankaliumlösung eintropfen, hoffend nach der Gleichung



zum normalen Cyansäureäthylester oder Cyanätholin zu gelangen. Jeder Tropfen löste sich sofort unter Zischen, die Flüssigkeit färbte sich braun und es trat der Geruch nach Chlorcyan auf, aber trotz der energischen Einwirkung war es mir nicht möglich ein fassbares Reactionsproduct zu erhalten. Anders verhielt es sich, als ich das Aethylhypochlorit in statu nascendi auf Cyankalium einwirken liess. Einer Mischung von Natronlauge und Alkohol, die ja für sich mit Chlor Aethylhypochlorit liefert, wurde Cyankalium zugefügt und nun erst Chlor unter Kühlung eingeleitet. Die Lösung blieb klar, und an der Oberfläche schied sich ein farbloses Oel ab, das aber beim Waschen mit Wasser krystallisirte. Analyse und Spaltungsproducte zeigten, dass sich ein Kohlensäureäthylester, dessen Carbonylsauerstoff durch die Chlorimidgruppe  $\text{C}::\text{NCl}$  ersetzt ist, gebildet hatte. Die Bildung lässt sich in folgende Phasen zerlegen: Zuerst entsteht durch Einwirkung von Natriumhypochlorit auf den Alkohol Aethylhypochlorit, das sich mit dem Cyankalium zu Chlorkalium und Cyanätholin umsetzt. Letzteres geht aber sofort durch Anlagerung eines Moleküls Alkohol in Imidokohlensäureester über, der durch weitere Einwirkung von Natrium- oder Aethylhypochlorit seinen Imidwasserstoff gegen Chlor austauscht, gemäss folgenden Gleichungen:



Zur Darstellung dieses Körpers wird in eine mit 200 g Alkohol vermischte Lösung von 80 g Natron und 80 g 96—98procentigem Cyankalium in 600 g Wasser, Chlor unter Kühlung eingeleitet. Nach einiger Zeit scheidet sich an der Oberfläche eine farblose, stark alkalisch reagirende Oelschicht ab, die anfänglich aus einem Gemisch von

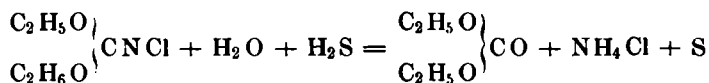
Alkohol und Imidokohlensäureester besteht und deshalb mit Wasser sich leicht mischt. Das Einleiten des Chlors wird unter häufigem Umrühren der Lösung so lange fortgesetzt, bis rothes Lackmuspapier von derselben eben nicht mehr gebläut wird. Länger darf die Chlorirung nicht dauern, weil sonst unter Zersetzung und Gelbfärbung des gebildeten Esters der Geruch nach Chlorstickstoff auftritt, aber auch kürzer darf sie nicht sein, soll nicht die Ausbeute sehr gering ausfallen. Je nach Maass der Kühlung scheidet sich an der Oberfläche ein Krystallbrei oder eine Oelschicht ab, die nun aber auf Zusatz von kaltem Wasser, statt wie anfänglich sich zu lösen, sofort krystallisirt. Durch Umkrystallisiren der mit Wasser gewaschenen und abgepressten Krystalle aus Aether, wobei die ätherische Lösung mit Kali getrocknet wird, erhält man circa 45—50 g des chemisch reinen Körpers, dessen Analyse folgende Werthe ergab:

0.2915 g Substanz gaben bei 759 mm Barometerstand und 22° Temperatur 24.1 ccm feuchten Stickstoff.

0.1685 g Substanz gaben 0.1576 g Chlorsilber.

Berechnet für $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \right\} \text{CNCl}$		Gefunden
N	9.27	9.35 pCt.
Cl	23.39	23.13 »

Chlorimidokohlensäureäthylester krystallisirt ungemein leicht in grossen, derben, farblosen Prismen, die in Alkohol und Aether sich leicht, in Wasser dagegen nicht lösen, aber in kleinen Stücken auf letzterem in lebhaftere Rotation gerathen. Er besitzt einen eigenthümlichen, reizenden Geruch, schmilzt bei 39°, lässt sich aber nicht unzersetzt destilliren. Bei Gegenwart von Wasser der Einwirkung von Schwefelwasserstoff ausgesetzt, spaltet er sich unter Erhitzung und Abscheidung von Schwefel glatt in Salmiak und Kohlensäureester, der durch Geruch, den Siedepunkt von 125° und Ueberführung in Urethan, das bei 49° schmolz, als solcher erkannt wurde. Die Reaction findet nach der Gleichung:



statt. Eine analoge Spaltung tritt beim Uebergiessen mit verdünnten Säuren, z. B. Schwefelsäure, ein. Es bildet sich Kohlensäureester, Ammoniumsulfat und Chlorstickstoff, der beim Erwärmen eine heftige Detonation verursacht. Im Gegensatz hierzu ist er gegen Alkalien sehr beständig, lässt sich mit starker, wässriger Kalilauge kochen, ohne bemerkliche Zersetzung zu erleiden, die erst bei Anwendung alkoholischen Kalis eintritt.

## Chlorimidokohlensäuremethylester.

Dieser Körper wird in gleicher Weise wie der vorhergehende dargestellt, blos mit dem Unterschied, dass statt 200 g Aethyl- 150 g Methylalkohol genommen werden. Das anfänglich sich bildende Imid bleibt in Lösung und das sich ausscheidende und zu Boden sinkende Oel ist schon die Chlorimidverbindung. Zur Reinigung wird dasselbe mit lauwarmer Natronlauge durchgeschüttelt, mit Pottasche getrocknet und filtrirt. Das erhaltene Oel erstarrt beim Abkühlen zu einer weissen Krystallmasse, die bei 20° schmilzt, einen noch reizenderen Geruch wie das Homologe besitzt, im Uebrigen aber das gleiche Verhalten zeigt. Aus Jodwasserstoffsäure scheiden beide Jod ab; es wurde darum diesmal die Chlorbestimmung der Einfachheit wegen durch Titration ausgeführt.

0.1314 g Substanz eingetragen in eine Lösung von 2 g Jodkalium, 20 g Wasser und 4 g concentrirter Salzsäure schieden 0.27192 g Jod ab, entsprechend 0.0380 g Chlor.

Verbraucht 52.8 ccm Natriumhyposulfit. Titer desselben 1 ccm = 0.00515 g Jod.

Berechnet für	$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{matrix} \text{CNCl}$	Gefunden
Cl	28.77	28.91 pCt.

## Imidokohlensäureäthylester.

So einfach es erschien aus der Chlorimid- die Imidverbindung zu erhalten, so unerwartete Schwierigkeiten bot die Wahl des passenden Reductionsmittels, indem die gewöhnlich in Anwendung kommenden, wie Zinn und Salzsäure, Zink und Essigsäure, Zinnchlorür etc. ausser der Reduction zugleich eine mehr oder weniger vollständige Spaltung in Ammoniak und Kohlensäureester bewirkten. Natriumamalgam, Zinkstaub und Natronlauge waren wegen der Unlöslichkeit des Chlorimids in Wasser ohne Wirkung. Nach vielen vergeblichen Versuchen fand ich schliesslich im arsenigsaurigen Kali ein dem Zweck vollkommen entsprechendes Reductionsmittel. Die Ausbeute ist quantitativ, wenn man folgendermaassen verfährt:

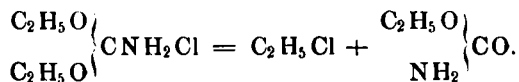
In einem Scheidetrichter werden 11 g Arsen trioxyd und 30 g Kali in 120 g Wasser gelöst und der etwas erkalteten Lösung 15 g Chlorimidokohlensäureester zugesetzt. Das Ganze wird nun tüchtig durchgeschüttelt, doch muss man Sorge tragen, dass die durch die Reaction eintretende Erwärmung 50° nicht überschreitet. Die Reduction ist beendet, sobald eine Probe des in der Ruhe an der Oberfläche sich abscheidenden Oeles in Wasser sich vollkommen klar löst. Die abgehobene, mit festem Aetzkali getrocknete und 24 Stunden damit in Berührung gelassene Base wird filtrirt und stellt dann, wie die Analyse zeigte, den chemisch reinen Körper dar.

0.2679 g Substanz gaben bei 717 mm Barometerstand und 13.5° Temperatur 29 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{matrix} \text{CNH}$	Gefunden
N	11.96	12.03 pCt.

Durch Ausschütteln der rückständigen Arsenatlösung mit Aether gewinnt man noch eine kleine Menge des Esters.

Imidokohlensäureäthylester ist eine alkalisch reagirende, Trimethylamin ähnlich riechende Flüssigkeit, die in jedem Verhältniss mit Wasser sich mischt, aus nicht zu verdünnten Lösungen aber durch Zusatz von Kali oder Natron sich wieder abscheidet. Destilliren lässt er sich nur unter ziemlich starker Zersetzung. Eigentliche Salze bildet er keine, da er mit Säuren in Ammoniak und Kohlensäureester zerfällt; doch lässt sich ein Salzsäureadditionsproduct darstellen durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die absolut trockene, ätherische Lösung der Base. Es sammelt sich am Boden eine dicke, zähe Flüssigkeit an, die, unlöslich in Aether, sich mit grösster Leichtigkeit in Wasser löst, auf Zusatz von Natronlauge Imidokohlensäureester regenerirt, für sich aber mässig erhitzt in stürmisches Aufsieden geräth und dabei ganz glatt in Chloräthyl und Urethan zerfällt nach der Gleichung:



Das Chloräthyl wurde durch seinen Geruch und die stark leuchtende grünesäumte Flamme, mit der es verbrannte, nachgewiesen, das Urethan durch Schmelz- und Siedepunkt, der zu 49° resp. 180° gefunden wurde. In Folge dieser leichten Spaltbarkeit war es mir unmöglich, eine Acetyl- oder Nitrosoverbindung zu erhalten. Um trotzdem den Beweis für die Auffassung des Esters als Imidobase zu bringen, versuchte ich die Ueberführung in Guanidin, welche, wie es sich zeigte, äusserst leicht vor sich geht durch blosses, etwa zwei-stündiges Kochen des Imids mit wässrigem Ammoniak am Rückflusskühler. Nach dem Eindampfen der erhaltenen Lösung hinterblieb eine stark alkalische, zerfliessliche Krystallmasse, die, in wenig Wasser gelöst, mit Kohlendioxyd gesättigt wurde.

Eine Stickstoffbestimmung des durch Wiedereindampfen erhaltenen rohen Carbonates ergab folgende Zahlen:

0.0599 g Substanz gaben bei 727 mm Barometerstand und 13° Temperatur 24 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für	$(\text{CH}_5\text{N}_3)_2\text{H}_2\text{CO}_3$	Gefunden
N	46.73	45.26 pCt.

Imidokohlensäureester geht durch Behandlung mit Hypochloriten leicht wieder in das Chlorimid über. Mit Zinkstaub erhitzt tritt Carbylamingeruch auf.

Wird er mit einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Anilin erwärmt, so fällt eine reichliche Menge Salmiak und auf Zusatz von Wasser ein schweres Oel aus, das seinem Verhalten nach jedenfalls den phenylirten Ester von der Formel  $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{matrix}} \right\} \text{C}::\text{N} \dots \text{C}_6\text{H}_5$  darstellt, wahrscheinlich aber vermischt mit Anilin, da zwei Analysen einen zu hohen Stickstoffgehalt ergaben. Den reinen Körper zu isoliren gelang mir nicht. Als Spaltungsproducte liessen sich Kohlensäureester, Anilin, Phenylurethan und Carbanilid daraus erhalten.

Salzsaures Hydroxylamin in absolut alkoholischer Lösung scheidet beim Erwärmen mit Imidokohlensäureester ebenfalls Salmiak ab. Die Lösung wurde von demselben abfiltrirt, der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt und der Rückstand mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterblieb eine syrupartige Flüssigkeit, die in Wasser leicht löslich, daraus durch Pottasche oder Chlorcalcium, nicht durch Natron sich abscheiden liess. Während sie auf Fehling'sche Lösung nicht einwirkte, trat sofortige Reduction derselben ein nach vorhergehender Behandlung mit verdünnter Salzsäure, wobei Kohlensäureester sich abspaltete. Mit Eisenchlorid gab ihre Lösung eine dunkelviolette Färbung, welche vielleicht von einer Verunreinigung herrührt, denn auch dieser Körper ergab bei zwei Bestimmungen einen für Oximidokohlensäureäthylester, der wohl das Hauptproduct ist, zu grossen Stickstoffgehalt. Bei seiner Zersetzbarkeit musste ich auf weitere Reinigung verzichten.

#### Imidokohlensäuremethylester.

12 g Chlorimidokohlensäuremethylester wurden mit der vorhin angegebenen Menge Kaliumarsenit reducirt, hierauf, da Alles in Lösung ging, mit Aether ausgeschüttelt und der Aether des Auszuges nach dem Trocknen mit Kali auf dem Wasserbade abdestillirt. Der kleine Rückstand — mit den Aetherdämpfen war schon der grösste Theil der Base weggegangen — wurde einige Zeit auf 100° erhitzt und dann analysirt.

0.1744 g Substanz gaben bei 722 mm Barometerstand und 15° Temperatur 24.6 cem feuchten Stickstoff.

Berechnet für	$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{matrix}} \right\} \text{C}::\text{N} \dots \text{H}$	Gefunden
N	15.77	15.67 pCt.

Imidokohlensäuremethylester unterscheidet sich von seinem Homologen durch stärker ammoniakalischen Geruch, grössere Flüchtigkeit

und Löslichkeit, in Folge letzterer er aus wässriger Lösung sich durch Kali nicht mehr abscheiden lässt.

Zum Schluss möchte ich auf folgende Uebereinstimmung aufmerksam machen. In seiner Abhandlung über Chlorcyan zeigte Würtz, wie eine Lösung desselben in mit etwas Wasser versetztem Alkohol nach einigen Tagen Kohlensäureester, Carbaminsäureester und Chloräthyl enthält<sup>1)</sup> und wie dabei gleichzeitig Salmiak ausfällt. Es sind das gerade die vier Producte, die je nach Umständen aus salzsaurem Imidokohlensäureester entstehen können und liegt es deshalb sehr nahe, auch im erwähnten Falle diese Verbindung als die primär, durch blosser Anlagerung zweier Moleküle Alkohol an ein Molekül Chlorcyan gebildete anzunehmen.

Vorliegende Arbeit wurde im Universitätslaboratorium in Göttingen begonnen und im chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums in Zürich fortgesetzt und beendet.

Weitere Untersuchungen über die Reactionsfähigkeit dieser Imidokohlensäureester, besonders mit Aminen, behalte ich mir vor.

Zürich, im April 1886.

### 186. Edv. Hjelt und Magnus Gadd: Ueber Pseudocumenylalkohol.

(Eingegangen am 11. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Lässt man zwei Moleküle Brom auf Pseudocumol bei 140° einwirken, so erhält man ein dickflüssiges Oel, aus dem nach kurzer Zeit Krystalle sich abscheiden. Nach Auspressen und Umkrystallisiren aus Aether sind sie rein.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub>
Br	57.52	57.55 pCt.

Die Verbindung krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 97.5°. Sie scheint somit mit dem von Schramm<sup>2)</sup> unter Mitwirkung des directen Sonnenlichts aus Pseudocumol erhaltenen Dibromid identisch zu sein. Dieses Pseudocumenylbromid lässt sich nicht unzersetzt destilliren.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 79, 286.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 212.