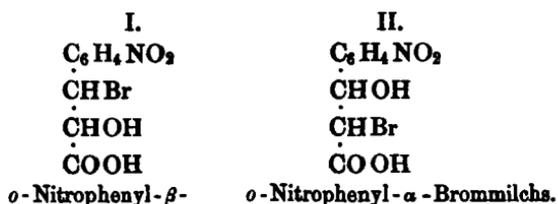


wurde schon von Morgan studirt. Er erhielt dabei eine Nitrophenylbrommilchsäure, welche er für identisch hielt mit der *o*-Nitrophenyl- α -brommilchsäure, aus der er die nitrirte Phenylxyacrylsäure darstellte, obgleich die Schmelzpunkte beider Verbindungen um 10—12° verschieden sind. Nach den obigen Mittheilungen entsteht aber hiebei jedenfalls *o*-Nitrophenyl- β -brommilchsäure, die mit der α -gebromten isomer ist, wie es nachstehende Formeln veranschaulichen:



Hiernach ist auch die Verschiedenheit in den Schmelzpunkten leicht verständlich.

Nach diesem Verhalten muss die *o*-Nitrophenylxyacrylsäure ebenso constituirt sein wie die entsprechende Paraverbindung. Beide sind keine nitrirten β -Hydroxyzimmtsäuren, sondern wahre Glycidsäuren, welche der Glycidsäure der Fettreihe und ihren Homologen entsprechen. Kommt der Glaser'schen Phenylxyacrylsäure wirklich die für sie von Pöchl aufgestellte Constitution zu, so verhalten sich die nitrirten Phenylchlormilchsäuren wesentlich anders zu alkoholischem Kali als die nicht nitrirte Säure. Ausführlichere Mittheilungen werden seinerseits in Liebigs Annalen folgen.

München, den 26. September 1886.

564. T. Sandmeyer: Ueber die Einwirkung von Imidokohlensäureester auf aromatische Orthoverbindungen.

(Eingegangen am 1. Octbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie leicht sich die Imidgruppe des Imidokohlensäureesters durch substituirte Ammoniakreste ersetzen lässt, habe ich schon in meiner Mittheilung¹⁾ über denselben an zwei Beispielen gezeigt; doch waren die erhaltenen Körper nicht einheitlich und wegen ihrer Zersetzlichkeit weiterer Reinigung unzugänglich. Der immer zu gross gefundene Stickstoffgehalt liess vermuthen, dass noch zum Theil eine

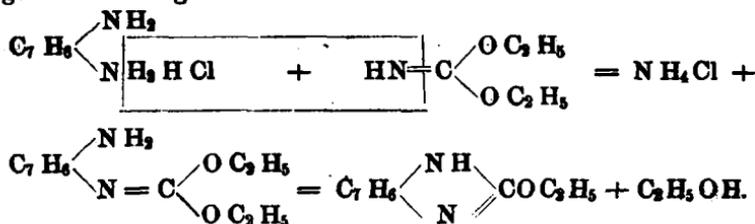
¹⁾ Diese Berichte XIX, 866.

Aethoxylgruppe mit dem Amin unter Amidinbildung in Reaction getreten war.

Nach dieser Annahme war bei Verwendung eines *o*-Diamins an Stelle eines Monamins unter Ringschliessung die Entstehung einer äthoxylirten Anhydroverbindung zu erwarten. Der Versuch entsprach vollkommen dieser Voraussetzung. Er wurde zuerst mit dem leicht zugänglichen *o*-Toluyldiamin ($\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 4$) ausgeführt.

Aethoxymethenyltoluyldiamin.

1.3 g *o*-Toluyldiamin (1 Molek.) und 2 g seines Hydrochlorides (1 Molek.) wurden in 20 g Wasser gelöst, dazu 2.5 g Imidokohlensäureester (2 Molek.) gesetzt und gut gemischt. Unter Erwärmung schied sich fast sofort ein dunkelgefärbtes Oel ab, das nach kurzer Zeit zu einem Brei von kleinen Krystallen erstarrte, welche abfiltrirt und in warmer verdünnter Natronlauge gelöst wurden. Die erkaltete Lösung wurde bis zur beginnenden Fällung mit Kohlendioxyd gesättigt, sodann filtrirt und durch weiteres Einleiten von Kohlensäure die Base ausgefällt, welche noch einige Mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Ihre quantitativ verlaufende Bildung ergibt sich durch folgende Gleichungen:



Sie krystallisirt in kurzen, schwach gelblichen Nadelchen, welche bei 163° schmelzen und die, in kaltem Wasser fast unlöslich, auch in heissem Wasser sich nur schwer lösen, ziemlich leicht dagegen in Alkohol, etwas schwieriger in Aether. In der wässrigen Lösung erzeugt Quecksilberchlorid einen voluminösen, weissen Niederschlag. Mit Säuren bildet sie in Wasser sehr leicht lösliche Salze, aber auch in Natron- oder Kalilauge löst sie sich bei schwachem Erwärmen leicht auf und wird durch Kohlensäure wieder unverändert ausgefällt. Dieses letztere Verhalten, das dann auch zur Reinigung benutzt wurde, ist bemerkenswerth, weil es zeigt, wie schon eine benachbarte Aethoxylgruppe dem Imidwasserstoff sauren Charakter verleihen kann.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Körpers ergab:

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_5 \begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array} = \text{CO C}_2\text{H}_5$	Gefunden
C 68.14	68.02 pCt.
H 6.83	6.87 >
N 15.95	16.35 >

Bezüglich der Stellung der Methylgruppe zum Stickstoffatom lässt sich vermuthen, dass sie gleich der im Aethenyltoluylendiamin ist, in welchem letzterem kürzlich St. Niementowski¹⁾ die Parastellung als wahrscheinlich nachgewiesen hat. Es wäre auch möglich, dass die entsprechende isomere Verbindung nicht existirt²⁾.

Oxymethenyltoluylendiamin.

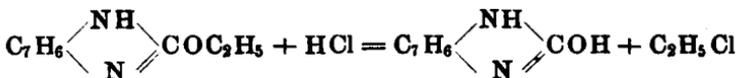
Erhitzt man die vorübergehende Verbindung im geschlossenen Rohr mit concentrirter Salzsäure während circa drei Stunden auf 140°, so wird die Aethylgruppe als Chloräthyl abgespalten, das beim Oeffnen der Röhre entweicht, während die beim Einfüllen klare, salzsaure Lösung nunmehr mit kleinen Krystallnadeln erfüllt ist. Die Röhre wurde mit Wasser ausgespült, die Krystalle abfiltrirt und aus siedendem, wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse derselben ergab:

Ber. für C ₇ H ₆	$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_7\text{H}_6 \quad \text{COH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array}$	Gefunden
O	64.82	65.10 pCt.
H	5.42	5.50 „

Der erhaltene Körper krystallisirt in sehr kleinen Nadelchen, die bei 290° schmelzen, löst sich schwer in kochendem Wasser, leicht in heissem Alkohol, doch kaum in Aether. Seine wässrige Lösung gibt mit Mercurichlorid keine Fällung. In concentrirter Salzsäure löst er sich leicht und krystallisirt daraus als Chlorhydrat in kurzen Prismen, die aber auf Wassereinsatz unter Abgabe der Salzsäure weiss werden und zerfallen.

Die Natriumverbindung löst sich leicht in Wasser, schwer dagegen in starker Natronlauge.

Was die Constitution dieses Körpers anbelangt, so würde, wenn man keine Umlagerung annimmt, die Spaltung im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

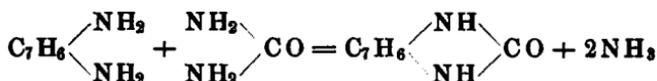


und derselbe also eine Hydroxylgruppe enthalten, andernfalls wäre er ein Toluylharnstoff. Zu Gunsten letzterer Auffassung spricht nun allerdings wieder folgende Darstellung. Schmilzt man moleculare Mengen von *o*-Toluylendiamin und Harnstoff vorsichtig zusammen, so tritt lebhaftere Ammoniakentwicklung ein und nach kurzer Zeit erstarrt die Schmelze plötzlich. Dieselbe löst sich nun in ver-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 723.

²⁾ Vergleiche Kaiser und Laar, diese Berichte XVIII, 2949 u. XIX, 734.

dünnter Natronlauge und nach Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisieren zeigte der erhaltene Körper vollständige Identität mit dem oben beschriebenen. Diese Bildung lässt sich ohne Umlagerung nicht anders formulieren als so:



es wäre denn, dass man die seinerzeit von Griess¹⁾ für den Harnstoff

vorgeschlagene Constitution als Hydroxycarbimidamid $\begin{array}{l} NH_2 \\ \diagdown \\ C - OH \\ \diagup \\ NH \end{array}$ annähme.

Es zeigt sich hier und in den folgenden Beispielen wieder die so häufige, von Laar als Tautomerie²⁾ bezeichnete Erscheinung, dass Körper mit Atomgruppen wie $-N=COH-$ oder $-NH-CO-$ nur in einer Form existieren. Laar sucht dies durch einen fortwährenden Wechsel des Wasserstoffatoms zu erklären, doch kann man auch annehmen, dass dem Wasserstoffatom eben in Folge seiner leichten Beweglichkeit nur eine Gleichgewichtslage zukommt. Ob diese nun ihren Ausdruck in der Formel $-NH-CO-$ oder $-N=COH-$ findet, lässt sich auch hier nicht bestimmt entscheiden. Die letztere ziehe ich für diese und die folgenden Verbindungen vor, weil alle die gleiche Bildungsweise zeigen, die eine aber, das Oxymethenylamidophenol zur Spaltung seines normalen Aethers einer nur geringen Erwärmung bedarf, ferner bei Annahme der erstern Formel seine Analogie mit dem Thiocarbamidophenol von Kalckhoff³⁾, dem Oxyphenylsenföf von Hoffmann⁴⁾, u. s. w. verloren ginge.

Aethoxymethenylphenylendiamin.

Zur Beschaffung des nöthigen *o*-Phenylendiamins ging ich von dem aus Parabromacetanilid leicht in grösserer Menge darstellbaren *o*-Amidoparabromanilin ($NH_2 : NH_2 : Br = 1 : 2 : 4$) aus, das durch Kochen mit Zinkstaub in alkalischer Lösung leicht entbromt wird. Es ist das eine Methode, die ich früher schon zur Entbromung von Bromamido-benzoëssäuren anwandte⁵⁾ und die später von Messinger mit gutem Erfolg zur Entjodung von Jodthioxen⁶⁾ benutzt wurde.

¹⁾ Diese Berichte XV, 452.

²⁾ Diese Berichte XIX, 733.

³⁾ Diese Berichte XVI, 1825.

⁴⁾ Diese Berichte XII, 1128 und XIII, 10.

⁵⁾ Diese Berichte XVIII, 1496.

⁶⁾ Diese Berichte XVIII, 1636.]

Eine Mischung von 30 g salzsaurem Bromphenylendiamin, 40 g Natron, 30 g Zinkstaub und 200 g Wasser wurde etwa zehn Minuten lang gekocht und nach dem Erkalten mit alkoholhaltigem Aether wiederholt ausgeschüttelt. Der Aether der vereinigten Auszüge wurde abdestillirt und das restirende Phenylendiamin aus Wasser einmal umkrystallisirt. Auch lässt sich direct das Reductionsgemisch von Orthonitroparabromanilin mit überschüssiger Natronlauge und Zinkstaub versetzen und kochen, nur erhält man dann grössere Flüssigkeitsmengen zum Ausschütteln.

2 g *o*-Phenylendiamin und 3 g seines Chlorhydrates wurden in 40 g Wasser gelöst und dazu unter Umrühren 5 g Imidokohlensäureester gesetzt. Die sich ausscheidenden Krystalle wurden in schon beschriebener Weise gereinigt.

Aethoxymethenylphenylendiamin krystallisirt in schwach röthlichen, silberglänzenden Blättern, schmilzt bei 160° und verhält sich im Uebrigen wie sein Homologes, giebt ebenso mit Mercurichlorid eine dichte, weisse Fällung, mit Säuren leicht lösliche Salze etc. Beim Eindampfen seiner Lösung in überschüssiger Natronlauge scheidet sich die Natriumverbindung in öligen Tropfen ab, die krystallinisch erstarren.

Die Analyse der Base ergab:

Ber. für $C_8H_4 \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown N \end{matrix} \diagup COC_2H_5$		Gefunden
C	66.62	66.61 pCt.
H	6.00	6.12 „
N	17.32	17.43 „

Mit concentrirter Salzsäure im Rohr erhitzt, spaltet sie sich in Chloräthyl und

Oxymethenylphenylendiamin,

das aus heissem Wasser in kleinen, weissen, glänzenden Blättchen krystallisirt, betreffend Löslichkeit sich wie sein Homologes verhält und jedenfalls identisch ist mit dem von Rudolph¹⁾ aus Orthonitrophenylurethan dargestellten *o*-Phenylharnstoff, da es den gleichen Schmelzpunkt, nämlich 305° zeigt. Seine Analyse lieferte folgende Werthe:

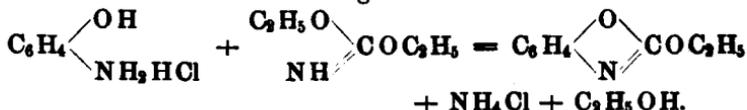
Ber. für $C_8H_4 \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown N \end{matrix} \diagup COH$		Gefunden
C	62.63	62.46 pCt.
H	4.48	4.64 „

¹⁾ Diese Berichte XII, 1296.

Da Rudolph weiter keine Angaben macht, will ich bemerken, dass mein Körper sich leicht in schwach erwärmter concentrirter Salzsäure löst und daraus als Chlorhydrat in langen, feinen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt, die auf Wasserzusatz in Base und Säure zerfallen. In verdünnter Natronlauge löst er sich sehr leicht und scheidet sich die Natriumverbindung beim Concentriren der Lösung aus. Er lässt sich auch aus dem Diamin und Harnstoff darstellen.

Aethoxymethenylamidophenol.

Nicht nur mit Diaminen, auch mit Amidophenol reagirt Imidokohlensäureester nach der Gleichung:



6 g salzsaures *o*-Amidophenol wurden allmählig in 5 g Imidoester eingetragen. Unter beträchtlicher Erhitzung bildete sich ein dickflüssiges braunes Gemisch von Salmiak und einem Oel, welches letzteres mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Nach Zusatz einiger Tropfen Natronlauge zum Destillat, wurde noch einmal mit Wasserdampf destillirt, das mit Wasser übergegangene und darin untersinkende Oel in Aether aufgenommen, getrocknet und fractionirt.

Die Hauptmenge ging zwischen 225—230° über und stellte ein farbloses, eigenthümlich riechendes Oel von brennendem Geschmack dar, dessen Analyse die verlangten Werthe ergab:

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} \text{CO C}_2\text{H}_5$		Gefunden
C	66.23	66.55 pCt.
H	5.53	5.75 »

In Alkalien löst es sich, wie vorauszusehen war, nicht und scheint es ziemlich beständig gegen ihre Einwirkung zu sein. Nicht so gegen Säuren, und mag das wohl der Grund der etwas geringen Ausbeute bei seiner Darstellung sein. Uebergiesst man es mit etwa dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure, so entweichen bei geringem Erwärmen Ströme von Chloräthyl und nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallnadeln des

Oxymethenylamidophenols, das aus Wasser, in welchem es ziemlich löslich ist, in röthlichen Prismen krystallisirt, die beim Trocknen schon an freier Luft theilweise ihren Glanz verlieren und deren Analyse folgende Zahlen lieferte:

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} \text{COH}$		Gefunden
C	62.19	61.82 pCt.
H	3.71	3.88 »

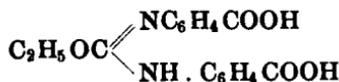
Dieser Körper ist zuerst von E. Groenvik¹⁾ durch Erhitzen von *o*-Oxyphenylurethan und später von F. A. Kalkhoff²⁾ ebenso aus Oxyphenylharnstoff erhalten worden, und hat letzterer zuerst seine richtige Constitution erkannt. Am einfachsten lässt es sich ebenfalls durch Zusammenschmelzen von salzsaurem *o*-Amidophenol mit Harnstoff bis zum Aufhören der starken Ammoniakentwicklung und Umkrystallisiren der Schmelze aus angesäuertem Wasser darstellen³⁾.

Charakteristisch ist das Verhalten der aus heisser, verdünnter Salzsäure durch langsames Abkühlen gezogenen Krystalle. Die so erhaltenen, glänzenden, platten, häufig zu grossen Blättern verwachsenen Nadeln verlieren nach einiger Zeit schon in der Mutterlauge ihren Glanz, werden weiss und zerfallen, mit theilweiser Beibehaltung ihrer Form, in ein Haufwerk kleiner Nadelchen. Wahrscheinlich liegt hier die Bildung eines äusserst unbeständigen Hydrates vor.

Aethoxymethenyldianthranilsäure.

Um zu prüfen wie sich wohl eine in Orthostellung zum Amid befindliche Carboxylgruppe bei der beschriebenen Reaction verhält, wurden 6 g salzsaure Anthranilsäure in einem Bechergläschen mit 4 g Imidokohlensäureester gemischt. Unter starker Selbsterhitzung erstarrte das anfänglich dünnflüssige Gemisch zu einem steifen Brei. Nach Zusatz von Wasser wurde der, in unlöslichen, weichen Massen sich abscheidende Körper auf ein Filter gebracht, mit heissem Wasser gewaschen und nach Abpressen auf einer Thonplatte aus Alkohol umkrystallisirt.

Seine Analyse zeigte, dass die Reaction etwas anders als bisher verlaufen war, indem zwei Moleküle Anthranilsäure mit einem Molekül Imidoester, unter Austritt von Salmiak und Alkohol zu dem Amidin



sich vereinigt hatten.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	62.13	61.52	61.88 pCt.
H	4.88	5.01	5.00 >
N	8.56	—	8.88 >

¹⁾ Bull. soc. chim. 25, 177.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1828.

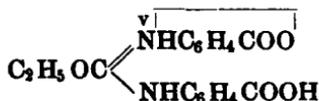
³⁾ Die von Georg Bender im Ferienheft dieser Berichte (Seite 2269) beschriebene Anhydro-*o*-amidophenylkohlensäure wird wohl identisch mit obigem Körper sein. Trotz wiederholtem Umkrystallisirens fand ich den Schmelzpunkt immer bei 137° wie Groenvik. Fast alle Reactionen, die

Dasselbe krystallisirt in mikroskopischen, weissen, glanzlosen Nadelchen, die bei 223° schmelzen, löst sich kaum in kochendem Wasser, ziemlich schwer in Aether, leicht in Eisessig und heissem Alkohol. Es zeigt keine basischen Eigenschaften, löst sich auch in conc. Salzsäure nicht, leicht dagegen in Ammoniak und unter Zersetzung in Natronlauge. Aus ersterem scheidet es sich beim Eindampfen wieder unverändert ab ohne ein Salz zu bilden. Zur Darstellung eines Silbersalzes wurde die ammoniakalische Lösung bis zur beginnenden Ausscheidung schwach erwärmt, dann filtrirt und mit Silbernitrat gefällt. Der dichte, weisse, mit kochendem Wasser gewaschene und zuerst über Schwefelsäure, dann noch bei 120° getrocknete Niederschlag wurde analysirt und dabei unerwarteter Weise gefunden, dass trotz der zwei Carboxylgruppen nur ein Atom Silber eingetreten war.

Ber. für $C_{17}H_{15}O_5N_3Ag$
Ag 24.75

Gefunden
24.90 pCt.

Diese Thatsache nöthigt zur Annahme einer inneren Salzbildung, welche vielleicht zwischen dem, dabei fünfwerthig wirkenden Stickstoffatom und dem in Orthostellung dazu befindlichen Carboxyl stattfindet, so dass die Formel des Amidins zu schreiben wäre:



Vorliegende Arbeit beabsichtige ich nach verschiedenen Richtungen weiter zu führen, ferner durch Einwirkung von Ammoniak auf die äthoxylirten zu den entsprechenden amidirten Körpern zu gelangen, die eventuell auch aus Diaminen und Guanidin zu erhalten sein möchten.

Zürich, chemisch.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

Bender als für die Lactamformel sprechend angibt, zeigt auch das Carbostyryl. (Vergleiche Friedländer und Weinberg diese Berichte XVIII, 1528, Einhorn und Lauch XIX, 58, Erlenmeyer und Rosenheck XIX, 490). Die aus dem Silbersalz durch Jodäthyl regenerirte Verbindung ist wohl schon das Spaltungsproduct von zuerst gebildetem normalen Aether.