

Mittheilungen.

40. Heinrich Goldschmidt und Aloys Meissler: Versuche zur Constitutionsbestimmung tautomerer Verbindungen.

[Mitgetheilt von Ersterem.]

(Eingegangen am 27. Januar.)

1. Theoretisches.

Verbindungen, die scheinbar im Sinne zweier verschiedener Constitutionsformeln reagieren, werden nach dem Vorgang von Laar¹⁾ als tautomer bezeichnet. Will man nicht mit Laar annehmen, dass in derartigen Körpern die Atome zwischen zwei Gleichgewichtslagen hin- und herschwingen, so dass von einer Constitutionsformel im gewöhnlichen Sinne des Wortes überhaupt nicht die Rede sein kann, so darf man nur eine der beiden Formeln, die aus den Reactionen der betreffenden Substanz gefolgert werden können, als die richtige ansehen. Die andere kommt nicht der Verbindung an sich zu, sondern bei den Reactionen, aus denen sie abgeleitet wurde, ist irgend eine Umlagerung eingetreten.

Um die Constitution solcher Verbindungen, die man heute als tautomer bezeichnet, festzustellen, ging man gewöhnlich in der Weise vor, dass man jenes Wasserstoffatom, dessen Ort unbestimmt war, durch irgend ein Radical zu ersetzen suchte. Eine der am häufigsten angewandten Methoden besteht darin, dass man die betreffende Substanz mit Alkali und einem Halogenalkyl behandelt. Dass aber auf diesem Wege keine brauchbaren Resultate erzielt werden, ist längst bekannt. So hat z. B. Friedländer gefunden, dass das Carbostyryl, auf diese Weise behandelt, zwei isomere Alkylcarbostyryle der Formeln $C_9H_6(OR)N$ und $C_9H_6O(NR)$ liefert²⁾, also eine Entscheidung zwischen der Lactam- und Lactimformel auf diesem Wege nicht getroffen werden kann. Das Thiacetanilid, dem mit grosser Wahrscheinlichkeit die Formel $C_6H_5.CS.NH_2$ zukommt, giebt, auf diese Weise behandelt, Alkylderivate der Formel $C_6H_5.C(SR):NH^3)$, so dass man für diese Verbindung die Constitutionsformel $C_6H_5C(SH):NH$

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 652.

²⁾ Friedländer und Weinberg, diese Berichte XVIII, 1528; Friedländer und Müller, diese Berichte XX, 2009.

³⁾ Wallach, diese Berichte XII, 1590.

annehmen müsste. Zahlreiche andere Beispiele für die Unbrauchbarkeit dieser Methode liessen sich noch anführen, und es ist nur zu verwundern, dass so viele Misserfolge bis jetzt noch nicht im Stande waren, von diesem mit grösster Wahrscheinlichkeit zu Irrthümern führenden Wege abzuschrecken.

Eine andere Methode, die Constitution einer tautomeren Verbindung zu erkennen, besteht darin, das Silbersalz derselben darzustellen und darauf ein Halogenalkyl einwirken zu lassen. Auf diese Weise soll zunächst das unbestimmte Wasserstoffatom durch Silber ersetzt werden, das Silber sodann durch den Alkylrest.

Diesen Weg schlugen von Baeyer und Oeconomides¹⁾ ein, die Constitution des Isatins festzustellen, Friedländer und Ostermayer²⁾, um über das Carbostyryl in's Klare zu kommen. Das Auftreten isomerer Alkylverbindungen ist bei den eben angeführten Beispielen nicht beobachtet worden. Indessen gewährt auch diese Methode durchaus keine Sicherheit. Es ist nämlich durchaus nicht unanfechtbar, dass das Silberatom im Silbersalz stets dieselbe Stelle einnimmt, wie das Wasserstoffatom in der ursprünglichen Verbindung. Schon, dass das Silbersalz gewöhnlich aus einer alkalischen Lösung, in der Umlagerungen so leicht vorkommen können, gefällt wird, spricht gegen die Methode. Den directen Beweis aber, dass sie nicht zuverlässig ist, hat Liebermann in seinen Untersuchungen über die Thiurethane erbracht³⁾. Dieser Forscher hat gezeigt, dass das Silbersalz des Phenylthiurethans, welchem man die Formel $C_6H_5.NH.CS.OC_2H_5$ zuschreibt, mit Jodmethyl behandelt eine Verbindung $C_6H_5.N:C < \begin{matrix} SCH_3 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$ liefert, als wäre das Thiuretan nach der Formel $C_6H_5.N:C < \begin{matrix} SH \\ OC_2H_5 \end{matrix}$ zusammengesetzt. Für das Silbersalz selbst hat er mit grosser Sicherheit nachgewiesen, dass ihm nicht die Formel $C_6H_5.NAg.CSO C_2H_5$, sondern die Formel $C_6H_5.N:C < \begin{matrix} SAg \\ OC_2H_5 \end{matrix}$ zukommt. Das Silberatom ist demnach nicht an den Stickstoff, an dem sich der Wasserstoff befand, sondern an den Schwefel getreten. Aehnliche Umlagerungen sind natürlich bei der Bildung anderer Silbersalze nicht ausgeschlossen.

Man hat auch versucht, das Wasserstoffatom unbestimmter Lage durch Säurereste, Acetyl, Benzoyl u. s. w., zu fixiren. Diese Methode scheint mir noch immer sicherer zu sein, als die der Alkylierung. Indessen lassen sich auch hier Einwände erheben. So erklärt von Baeyer⁴⁾

¹⁾ Diese Berichte XV, 2093.

²⁾ Diese Berichte XV, 333.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 207, 121.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 2100.

das Ergebniss der Acetylierung des Isatins, hierbei entsteht das sog.

Acetylpseudoisatin $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{array} \text{CO}$, als nicht zulässig für die Consti-

tutionsbestimmung dieses Körpers. Er ertheilt vielmehr aus anderen

Gründen dem Isatin die Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} \text{COH}$ und nimmt an, bei

der Acetylierung sei in der Art Umlagerung eingetreten, dass sich zuerst ein Molekül Essigsäureanhydrid mit dem Isatin zu dem Körper

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \cdot \text{COCH}_3 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \cdot \text{COCH}_3 \\ \diagdown \end{array}$ vereinigt habe, und dass sodann durch Abspaltung

von Essigsäure die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \cdot \text{COCH}_3 \end{array} \text{CO}$ entstanden sei.

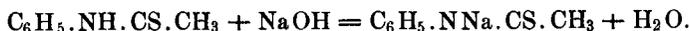
Diese Beispiele werden genügen, um zu zeigen, welche Unsicherheiten den bisher angewandten Methoden anhaften. Nun fragt es sich, woher diese Unsicherheiten rühren. Warum besitzt das Endproduct der Reaction eine andere Constitution, als der Ausgangskörper? Damit ist gleichzeitig die Frage nach der Ursache der Tautomerie selbst, des Reagirens im Sinne verschiedener Formeln, gestellt.

Gewöhnlich sucht man sich die Umlagerung, die sich hierbei vollzieht, in ähnlicher Weise zu erklären, wie dies bei der oben mitgetheilten Umlagerung des Isatins in ein Pseudoisatinderivat angenommen wurde. Ein Molekül einer bei der Reaction beteiligten Substanz, gewöhnlich wird Wasser angenommen, lagert sich, in zwei Theile gespalten an eine doppelte Bindung der tautomeren Substanz; indem dann Wiederabspaltung nach einer anderen Richtung erfolgt, wird die Atomverschiebung hervorgerufen. Diese Erklärungsweise bietet aber viel Hypothetisches, denn die als Zwischenkörper angenommenen Anlagerungsproducte sind nur in seltenen Fällen isolirt worden.

Ich glaube nun, dass man die Erscheinung der Umlagerung in vielen, wenn nicht in allen Fällen einfacher erklären kann. Der scheinbare Widerspruch gegen die Structurtheorie, den derartige Reactionen bieten, dürfte wohl hauptsächlich in der unrichtigen Formulierung unserer Reaktionsgleichungen liegen. Trotzdem die neuen Anschauungen über die Natur der Lösungen von Elektrolyten wohl von der überwiegenden Mehrzahl der Chemiker getheilt werden, trotzdem Ostwald¹⁾ den Fachgenossen in

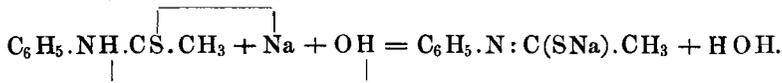
¹⁾ Zeitschr. für phys. Chemie, III, 588.

überzeugendster Weise auseinander gesetzt hat, wie einfach sich chemische Reactionen im Lichte dieser Anschauungen erklären lassen, so hat man doch, namentlich bei Erscheinungen der organischen Chemie, so gut wie gar keinen Gebrauch von dieser neuen Errungenschaft gemacht. Wenn wir, um ein einfaches Beispiel zu wählen, auf Thiacetanilid Natron einwirken lassen, so müssen wir unter Benutzung der gewöhnlichen Formulirung folgenden Reactionsverlauf erwarten:



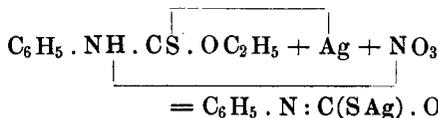
Nun entsteht aber eine Natriumverbindung, welcher nach ihren Umsetzungen die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{SNa} \end{smallmatrix}$ zukommt, und man ist daher genöthigt, eine während der Reaction vor sich gegangene Umlagerung des Thiacetanilids in ein Isomeres, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{SH} \end{smallmatrix}$ anzunehmen.

Bedenkt man hingegen, dass sich das Aetznatron in Lösungen zum Theil wenigstens in seine Ionen, Na und OH, dissociirt befindet, so gestaltet sich der Verlauf der Reaction ganz anders. Derselbe ist durch folgende Gleichung zu formuliren:



Das Natrium wird auf den elektronegativen Schwefel einwirken, das Hydroxyl auf den positiven Wasserstoff. Die Anziehung der freien Atome und Radicale wird wohl im Stande sein, die Bindungsänderung im Molekül zu bewirken. Eventuell kann man auch vorhergehende Anlagerung der beiden Ionen an die doppelte Bindung annehmen, doch scheint mir dies nicht unbedingt nothwendig.

Wenn durch Einwirkung einer Silbernitratlösung auf die alkoholische Lösung von Phenylthiurethan ein Silbersalz von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SAg} \end{smallmatrix}$ entsteht, während nach der Formel des Phenylthiurethans eine Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{Ag} \cdot \text{CS} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ zu erwarten wäre, so erklärt sich dies, denkt man sich das Silbernitrat in seine Ionen gespalten reagirend, wie folgt:



In derselben Weise lassen sich natürlich auch die Umlagerungen vieler anderer tautomerer Körper erklären. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden noch solche Fälle erörtert werden. Ich bin gegenwärtig mit der systematischen Zusammenstellung der verschiedenen Tautomeriefälle unter dem neuen, oben entwickelten Gesichtspunkt be-

schäftigt. Vorderhand glaube ich berechtigt zu sein, den folgenden Satz auszusprechen:

»Bei Reactionen tautomerer Verbindungen, welche sich unter dem Einfluss von Elektrolyten vollziehen, werden die Atomverschiebungen durch die freien Ionen veranlasst.«

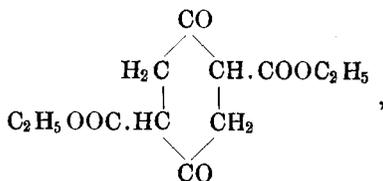
Nach dem oben Entwickelten sind die Bedingungen gegeben, unter welchen eine Constitutionsbestimmung tautomerer Verbindungen möglich ist. Die Anwendung von Lösungen von Elektrolyten wird ganz auszuschliessen sein. Aber auch Körper, wie Wasser, Alkohol, Essigsäureanhydrid werden möglichst zu vermeiden sein, denn die Entstehung intermediärer Anlagerungsproducte derselben an die tautomeren Körper ist, wenn auch nicht immer nachweisbar, doch möglich. Auch muss man für die Constitutionsbestimmung nur solche Reactionen wählen, bei denen keine Nebenproducte entstehen, welche verändernd einwirken können. Eine Reaction z. B., bei welcher eine Halogenwasserstoffsäure abgespalten wird, ist unbrauchbar, denn sobald nur einige wenige Moleküle Säure gebildet sind, können diese die ganze übrige Menge des tautomeren Körpers umlagern.

Ein Reagens, das mir alle Bedingungen zu erfüllen scheint, ist das Phenylisocyanat. Mit Hülfe dieser Verbindung habe ich die Constitution der gemischten Diazoamidokörper aufklären können¹⁾, bei der Untersuchung der isomeren Oxime hat sie mir gleichfalls gute Dienste geleistet²⁾. Ich habe daher in Gemeinschaft mit einigen meiner Schüler die Einwirkung dieses Körpers auf tautomere Verbindungen studirt. Ein Theil dieser Untersuchungen, die ich mit Hrn. Stud. Meissler ausgeführt habe, ist im Folgenden mitgetheilt. Wir haben uns mit einigen Körpern aus der Gruppe des Succinylobernsteinsäureesters, dem Phloroglucin und seinem Tricarbonsäureester, dem Thiocarbanilid, Lutidon, Carbostyryl und Isatin beschäftigt.

2. Experimenteller Theil.

a) Succinylobernsteinsäurediäthylester.

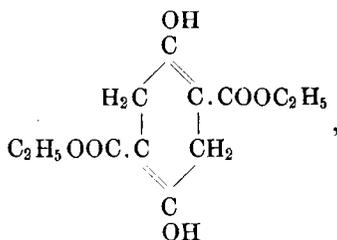
Die Reactionen dieser Verbindung lassen dieselbe bald als Diketohexamethylendicarbonsäureester,



¹⁾ Goldschmidt und Holm, diese Berichte XXI, 1016; Goldschmidt und Molinari, diese Berichte XXI, 2557.

²⁾ Diese Berichte XXII, 3109.

bald als Dioxydihydroterephthalsäureester,



erscheinen. Nur wenn die letztere Formel der Verbindung zukommt, ist eine Einwirkung von Phenylcyanat (vermittelt der Hydroxylgruppen) zu erwarten. Kommt dem Körper die Ketonformel zu, so kann eine Reaction nicht stattfinden.

Die Einwirkung des Phenylcyanats haben wir unter folgenden Bedingungen versucht:

1. Der Ester (1 Mol.) wurde mit Phenylcyanat (2 Mol.) und Benzol mehrere Stunden unter Rückfluss gekocht. Es erwies sich als völlig unverändert.
2. Dieselbe Mischung wurde in ein Rohr eingeschmolzen und in der Wasserbadkanone erhitzt. Keine Einwirkung.
3. Erhitzen der Mischung auf 150°. Keine Einwirkung.
4. Erhitzen auf 200°. Hierbei war unter Schwarzfärbung Zersetzung des Esters eingetreten. Das Phenylcyanat war noch vorhanden.

Da, wie weiter unten gezeigt wird, die Einwirkung auf Phenylcyanat auf Dichlor- und Dibromhydrochinondicarbonsäureester leicht schon bei 100° erfolgt, wenn die Körper ohne Lösungsmittel vereinigt werden, während die Anwesenheit von Benzol die Reaction bei dieser Temperatur verhindert, so wurde

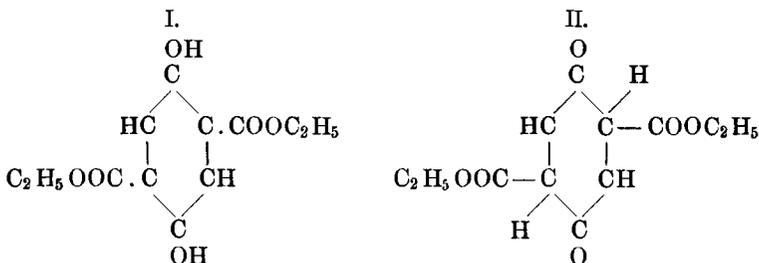
5. Succinylobernsteinsäureester mit Phenylcyanat bei Ausschluss von Benzol im Einschmelzrohr auf 100° erwärmt. Eine Einwirkung war nicht nachweisbar.

6. Dieselbe Mischung wurde auf 120° erhitzt. Keine Einwirkung.

Die für die Hydroxylgruppe so charakteristische Phenylcyanatreaction scheint demnach beim Succinylobernsteinsäureester nicht einzutreten. Dies spricht demnach für die Auffassung dieses Körpers aus Diketoexamethyldicarbonsäureester, soweit sich eben aus Versuchen mit negativem Erfolg Schlussfolgerungen ziehen lassen.

b) Chinondihydrodicarbonsäureester.

Für diese Verbindung werden die folgenden beiden Formeln aufgestellt:



Nach Formel I ist der Ester Dioxyterephthalsäureester, nach Formel II Chinondihydrodicarbonsäureester. Wenn die Constitution des Körpers Formel I entspricht, so muss er mit zwei Molekülen Phenylcyanat reagiren können. Unsere Versuche darüber, bei denen stets zwei Moleküle Cyanat auf ein Molekül Ester angewandt wurden, hatten folgende Ergebnisse:

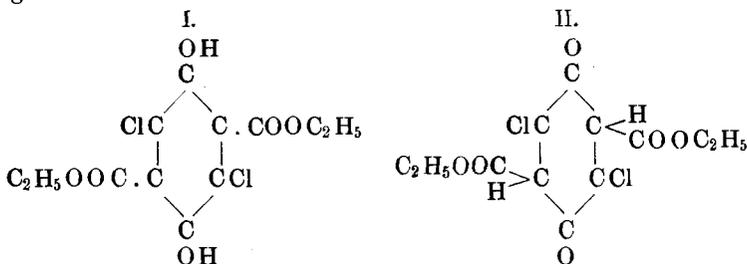
1. Beim Erhitzen der Benzollösung unter Rückfluss trat keine Einwirkung ein.
2. Beim Erhitzen auf 120° war keine Einwirkung zu beobachten.
3. Die Temperatur wurde successive auf 150°, 200 und 250° gesteigert. Trotz langen Erhitzens wurden stets nur unveränderter Ester und unverändertes Cyanat vorgefunden.
4. Beim Erhitzen von Ester und Cyanat ohne Benzol im Rohr auf 100° war keine Reaction eingetreten.
5. Beim Erhitzen auf 120° unter denselben Bedingungen keine Einwirkung.

Eine Einwirkung von Phenylcyanat auf den Chinondihydrodicarbonsäureester war demnach unter keinerlei Bedingungen zu beobachten. Dies spricht mehr für die Ketonformel II, als für die Auffassung als Dioxyterephthalsäureester. Freilich ist die Beweiskraft eines Versuchs mit negativem Resultat eine geringere. Aber einerseits vermögen nahe Verwandte der Verbindung, wie gleich gezeigt werden wird, ganz leicht mit Cyanat zu reagiren, andererseits sind die Hauptargumente, die man für die Dioxyterephthalsäureformel anführt, ebenfalls negative, nämlich die Unfähigkeit, mit Hydroxylamin und Phenylhydrizin zu reagiren. Freilich ein Argument, das man für die Chinonformel angeführt hat, ist durch unsere Untersuchungen hinfällig geworden. Man hat die gelbe Farbe des Esters als Beweis für die Chinonnatur desselben herangezogen. Nun hat es sich aber, wie weiter unten mitgetheilt wird, gezeigt, dass der Tetraoxyterephthalsäureester, $\text{C}_6(\text{OH})_4 \cdot (\text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, trotz seiner gelben Farbe kein Chinonderivat, sondern

ein normales Benzolderivat ist. Man kann demnach aus dem Gefärbt- oder Nichtgefärbtsein einer Verbindung keine Schlüsse auf ihre Constitution ziehen.

c) Dichlorhydrochinondicarbonsäureester.

Die Untersuchung dieser von Hantzsch und Zeckendorf¹⁾ entdeckten Verbindung bot darum grosses Interesse dar, weil sich hierbei prüfen liess, ob verschieden gefärbte Modificationen eines Körpers von verschiedener Constitution seien. Der Ester ist bekanntlich im festen Zustande farblos, beim Schmelzen liefert er aber eine grüne Flüssigkeit, ebenso giebt er mit den meisten Lösungsmitteln grünlich gefärbte Lösungen. Nach der Hypothese von Hantzsch und Herrmann²⁾ sollen die ungefärbte und die gefärbte Modification des Körpers die folgenden beiden Constitutionsformeln besitzen:



Die farblose Modification soll ein echtes Benzolderivat sein (Formel I), die gefärbte hingegen ein Chinonderivat (Formel II). Eine Einwirkung von Phenylcyanat sollte daher nur dann möglich sein, wenn der Körper in der ungefärbten Modification vorhanden ist.

Bei unseren ersten Versuchen wurde der Dichlorhydrochinondicarbonsäureester (1 Mol.) mit Phenylcyanat (2 Mol.) und etwas Benzol auf 150° erhitzt. Im Rohr fand sich nach mehrstündigem Erhitzen neben unangegriffenem Ester und Cyanat ein farbloser, in Benzol fast ganz unlöslicher, krystallinischer Körper vor. Dieser wurde durch Auskochen mit Benzol und Waschen mit Weingeist gereinigt. So stellte er ein weisses, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 195° vor. (Zu bemerken ist, dass mitunter der Schmelzpunkt einige Grade niedriger beobachtet wurde, doch halten wir 195 für die richtigere Zahl.) Der Analyse zufolge lag in der neuen Verbindung der Dicarbanilidodichlorhydrochinondicarbonsäurediäthylester,



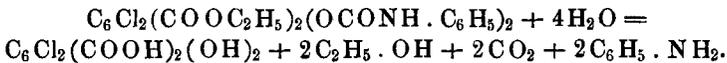
- I. 0.1711 g gaben 8.2 cem feuchten Stickstoff bei 22° und 719 mm Druck.
- II. 0.1468 g gaben 0.0737 g Chlorsilber.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1313.

²⁾ Diese Berichte XX, 2801.

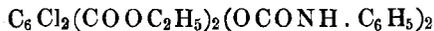
	Gefunden		Ber. für $C_{26}H_{22}Cl_2N_2O_3$
	I.	II.	
N	5.13	—	4.99 pCt.
Cl	—	12.42	12.66 »

Beim Kochen mit Natronlauge verhielt sich die Verbindung der oben angegebenen Formel entsprechend. Sie löste sich nach und nach mit gelbgrüner Farbe, während Anilin abgespalten wurde. Beim Ansäuern der Flüssigkeit schied sich ein gelber Körper aus, der beim Trocknen bei 100° weiss wurde. Durch diese und andere Eigenschaften erwies er sich als Dichlorhydrochinondicarbonsäure, die nach den Angaben von Hantzsch und Zeckendorf ein gelbes Hydrat liefert, welches bei 100° in die farblose, wasserfreie Säure übergeht. Die Zersetzung war demnach nach folgender Gleichung verlaufen:



Um die Bedingungen festzustellen, unter welchen die Reaction des Phenylcyanats auf den gechlorten Ester vor sich geht, wurde die Einwirkung auch bei anderen Temperaturen, als bei 150° versucht. Hierbei zeigte es sich, dass mit steigender Temperatur die Ausbeute an der Verbindung $C_6Cl_2(COOC_2H_5)_2(OCONHC_6H_5)_2$ immer schlechter wird.

Aber auch Erniedrigung der Temperatur ist nicht vortheilhaft. Lässt man Phenylcyanat auf den gechlorten Ester bei Anwesenheit von etwas Benzol, so wie bei dem zuerst beschriebenen Versuche, im Einschmelzrohr bei der Temperatur des Wasserbades einwirken, so wird keine Reaction erzielt. Von dem Körper:



entsteht gar nichts.

Ferner wurde erkannt, dass auch die Menge des als Verdünnungsmittel angewandten Benzols von Einfluss auf die Bildung des Einwirkungsproductes ist. Während bei 150° , wenn nur wenig Benzol vorhanden ist, Einwirkung erfolgt, tritt keine ein, wenn ein grosser Ueberschuss an Benzol angewandt ist. Als eine kalt gesättigte Lösung des gechlorten Esters in Benzol mit Cyanat auf 150° erhitzt wurde, entstand nichts von dem Dicarbanilidproduct.

Bei höheren Temperaturen erfolgte natürlich ebenso wenig eine Reaction.

Wird das Benzol ganz weggelassen, wirken also Ester und Cyanat ohne Verdünnungsmittel auf einander, so erfolgt schon bei niedrigerer Temperatur eine Reaction. Als die beiden Componenten im Verhältniss von 1 Mol. Ester auf 2 Mol. Cyanat ohne Benzol in der Wasserbadkanone erhitzt wurden, fand sich im Rohr neben unange-

griffenen Substanzen in ziemlicher Menge Dicarbanilidodichlorhydrochinondicarbonsäureester vor. Letzterer wurde durch seine Eigenschaften und die Analyse erkannt.

0.1923 g gaben 9.3 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 727 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{26}H_{22}Cl_2N_2O_8$
N	5.38	4.99 pCt.

So war also bei Einhalten von sonst gleichen Bedingungen bei Abwesenheit des Verdünnungsmittels Reaction eingetreten, wo die Anwesenheit von verhältnissmässig wenig Benzol die Einwirkung verhindert hatte.

Der Einfluss der Temperatur und des Verdünnungsmittels auf Bildung des Einwirkungsproductes wird durch die folgende Tabelle erläutert:

Temperatur	Kein Benzol	Wenig Benzol	Viel Benzol
100°	Einwirkung	Keine Einwirkung	
150°	—	Einwirkung	Keine Einwirkung
200°	—	Sehr geringe Einwirkung	Keine Einwirkung

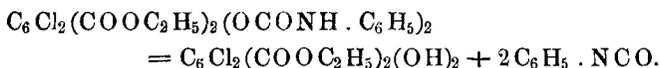
Je weniger Benzol vorhanden ist, desto leichter tritt die Reaction ein. Als günstigste Temperatur hat sich 150° herausgestellt. Bei 200° tritt überhaupt fast gar keine Reaction ein, bei 100° nur bei völliger Abwesenheit des Verdünnungsmittels.

Betrachtet man unsere Versuchsergebnisse unter dem Gesichtspunkt der Hypothese von Hantzsch und Hermann, so scheint für dieselbe namentlich der Verlauf der Versuche bei 100° zu sprechen. Die Aufhebung der Reaction auf Zusatz von Benzol liesse sich so deuten, dass der Ester sich im Benzol löst, dabei in die grüne Chinonmodification (Formel II) übergeht und dadurch unfähig wird, mit Phenylcyanat zu reagieren. Hingegen stimmt damit nicht der Verlauf der Versuche bei 150° überein. Bei dieser Temperatur tritt Reaction ein, auch wenn etwas Benzol vorhanden ist. Selbst wenn nicht die ganze Menge des Esters darin gelöst sein sollte, muss derselbe dennoch in der grünen Modification vorhanden sein, denn die Temperatur 150° liegt über dem Schmelzpunkt des Esters (123°). Bei 150° erfolgt demnach die für das Vorhandensein von Hydroxylgruppen charakteristische Cyanatreaction, obgleich sich der Ester im flüssigen Aggregatzustand befindet, in welchem ihm der grünen Farbe wegen die Chinonformel zugeschrieben wird.

Indess könnte man dagegen einwenden, dass vielleicht bei höherer Temperatur die in der Lösung existirende Chinonmodification in die

Hydrochinonmodification übergehe. Dies liess sich prüfen, denn wenn wirklich zwei derartige Modificationen bestehen, muss ein derartiger Uebergang durch ein Farbloswerden der ursprünglich grünen Lösung zu erkennen sein. Wir haben daher eine in ein dickwandiges Röhrchen eingeschmolzene Benzollösung des Dichlorhydrochinondicarbonsäureesters im Anilindampf erhitzt. Hierbei war ein Verschwinden der gelbgrünen Farbe nicht wahrzunehmen. Da vielleicht bei 182° die Umwandlung noch nicht vollständig war, so wurde die Erhitzung des Röhrchens im Dampfe des Amylbenzoats, also bis 253°, vorgenommen. Aber auch bei dieser Temperatur trat ein Verschwinden der gelbgrünen Farbe nicht ein. Man hat demnach keine Veranlassung, eine Umwandlung der einen Modification in die andere durch Erhöhung der Temperatur anzunehmen.

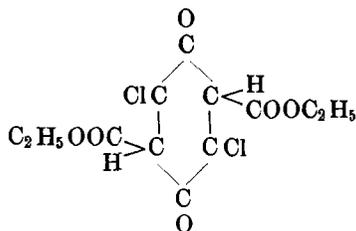
Nun ist noch die Frage zu beantworten, warum der Zusatz von Benzol das Eintreten der Reaction hindert, eventuell ganz aufhebt, und warum sich bei höheren Temperaturen die Ausbeute verschlechtert. Die Ursache dieser Erscheinungen liegt, wie wir gefunden haben, darin, dass die Verbindung $C_6Cl_2(COOC_2H_5)_2(OCONH.C_6H_5)_2$ sehr leicht Dissociation in ihre Componenten, den gechlorten Ester und Phenylcyanat, erleidet. Wir haben die Verbindung mit Benzol im Rohr erhitzt. Bei 150° schien der Röhreninhalt unverändert, bei 180° war ein Theil des festen Körpers in Lösung gegangen, bei 200° endlich war der feste Körper fast vollständig verschwunden; die Flüssigkeit hatte eine gelbgrüne Färbung angenommen und zeigte in hohem Grade den stechenden Geruch des Phenylcyanats. Nach dem Verdunsten des Benzols hinterblieben die charakteristischen Krystalle des Dichlorhydrochinondicarbonsäureesters. Beim Erhitzen mit Benzol zerfällt demnach der Dicarbanilidodichlorhydrochinondicarbonsäureester im Sinne folgender Gleichung:



Durch diese Beobachtung wird verständlich, warum bei höherer Temperatur die Ausbeute verschlechtert wird, warum Ueberschuss an Benzol die Reaction beeinträchtigt und auch, warum bei Abwesenheit von Benzol die Reaction eintreten kann, wo sie bei Anwesenheit desselben unter sonst gleichen Bedingungen ausbleibt.

Fasst man die von uns gefundenen Resultate zusammen, so wird man zu der Schlussfolgerung genöthigt, dass ein chemischer Unterschied zwischen dem festen, farblosen Dichlorhydrochinonester und seiner gefärbten Lösung nicht nachweisbar ist. Trotz der grünen Farbe verhalten sich die Lösungen

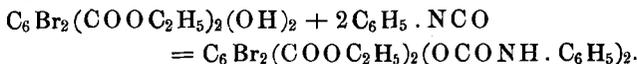
des Esters so, wie wenn sie einen hydroxylhaltigen Körper enthielten. Chemische Gründe für die Existenz einer Verbindung



sind auch sonst nicht erbracht worden, da die charakteristischen Ketonreactionen bei dem gechlorten Ester versagen. Man hat daher den Dichlorhydrochinondicarbonsäureester, da er nur im Sinne einer Formel, der oben angeführten Formel I, reagirt, nicht mehr als tautomere Verbindung zu betrachten.

d) Dibromhydrochinondicarbonsäureester.

Diese Verbindung, die mit dem gechlorten Ester die grösste Aehnlichkeit im chemischen und physikalischen Verhalten zeigt, verhält sich auch Phenylcyanat gegenüber ganz analog. Beim Erhitzen mit diesem Körper unter Zusatz von Benzol oder Ligroin auf 140° trat Reaction ein. Es entstand in nicht sehr reichlicher Menge Dicarbanilidodibromhydrochinondicarbonsäureester nach der Gleichung:



Diese Verbindung wird durch Auskochen mit Benzol und Waschen mit Alkohol gereinigt und bildet eine weisse krystallinische Masse, die bei ca. 200° schmilzt. Die Analyse stimmte auf die Formel: $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_8$.

- I. 0.112 g gaben 5.1 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 715 mm Druck.
 II. 0.1178 g gaben 0.0688 g Bromsilber.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_8$
	I.	II.	
N	4.91	—	4.31 pCt.
Ba	—	24.85	24.62 »

Wie bei der entsprechenden Chlorverbindung tritt auch bei dem Bromkörper Verschlechterung der Ausbeute ein, wenn die Temperatur erhöht wird. Bei 200° war die Ausbeute an dem Körper $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_8$ nahezu gleich Null. Vergrösserung der Benzolmenge bedingte gleichfalls eine geringere Ausbeute. Als eine gesättigte Benzollösung des gebromten Esters mit Phenylcyanat auf 150° erhitzt wurde, war gar keine Einwirkung zu beobachten. Wurde der gebromte Ester mit

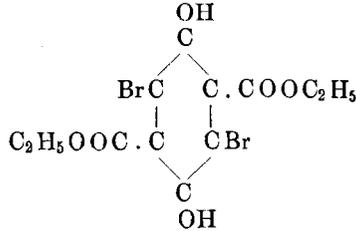
Phenylcyanat und wenig Benzol auf 100° erwärmt, so trat keine Reaction ein; blieb hingegen das Benzol fort, so wurde der Körper $C_6Br_2(COOC_2H_5)_2(OCONH.C_6H_5)_2$ in ziemlicher Menge gebildet. Die Analyse des gewonnenen Productes gab folgende Resultate:

- I. 0.2009 g gaben 9.3 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 721 mm Druck.
 II. 0.1362 g gaben 0.077 g Bromsilber.

	Gefunden		Ber. für $C_{26}H_{22}Br_2N_2O_8$
	I.	II.	
N	5.04	—	4.31 pCt.
Br	—	24.05	24.62 »

Gleich der gechlorten Verbindung ist der Dicarbanilidodibromhydrochinondicarbon säureester leicht dissociirbar. Beim Erhitzen mit Benzol auf 200° zerfällt er vollständig in Dibromhydrochinondicarbon säureester und Phenylcyanat.

Aus unseren Versuchen geht jedenfalls hervor, dass der gebromte Ester das gleiche Verhalten gegenüber Phenylcyanat zeigt wie der gechlorte. Gleich diesem muss er als Derivat des Dioxyterephthal säureesters aufgefasst werden, seine Constitution ist demnach durch die Formel:



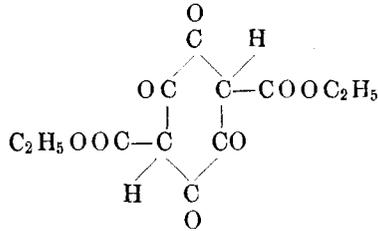
auszudrücken.

e) Dioxychinondicarbon säureester.

Diese Verbindung, der die Formel $C_6O_2(GH)_2(COOC_2H_5)_2$ zugeschrieben wird, haben wir nach der Vorschrift von Hantzsch und Löwy¹⁾ aus Chinondihydrodicarbon säurediäthylester mittelst salpetriger Säure bereitet. Es lag bis jetzt kein Grund vor, bei diesem Körper Tautomerie anzunehmen. Immerhin haben wir auch sein Verhalten gegen Phenylcyanat geprüft. Hierbei zeigte es sich nun, dass auffallender Weise kein Einwirkungsproduct erhalten werden konnte. Bei Temperaturen unter 180° trat, gleichgültig ob die Einwirkung mit oder ohne Benzol versucht wurde, keine Reaction ein. Bei 180° erfolgte Dunkelfärbung und theilweise Verkohlung.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 27.

Einen Schluss aus diesen Versuchen mit negativem Erfolg auf die Constitution des Körpers zu ziehen, wäre voreilig. Uebrigens lässt sich eine Formel für denselben aufstellen, in der keine Hydroxylgruppen enthalten sind, nämlich die folgende, bereits von Hantzsch und Herrmann¹⁾ in Erwägung gezogene:



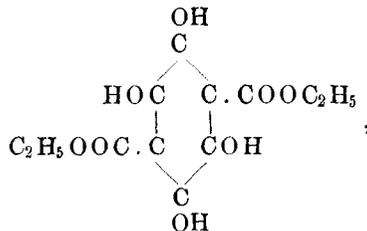
Nach derselben wäre die Verbindung Dichinoyldihydrodicarbonsäureester.

Im Anschluss an den Dioxychinondicarbonsäureester haben wir auch das Verhalten des Dioxychinons, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2\text{O}_2$ gegen Phenylcyanat geprüft. Wir verdanken eine Probe dieses Präparates Hrn. Prof. Nietzki in Basel. Der Erfolg war genau derselbe wie beim Dicarbonsäureester. Unter 180° trat keine Reaction ein, bei dieser Temperatur erfolgte Zersetzung. Das Verhalten der Oxychinone gegen Phenylcyanat soll noch eingehender geprüft werden.

f) Tetraoxyterephthalsäurediäthylester.

Diese Verbindung haben wir nach den Angaben von K. Löwy²⁾ durch Reduction des Dioxychinondicarbonsäureesters mit schwefliger Säure bereitet.

Zur Zeit, als wir die Untersuchung derselben begannen, galt sie noch als tautomer. Während einige Reactionen für die Auffassung des Körpers als Tetraoxyterephthalsäureester:

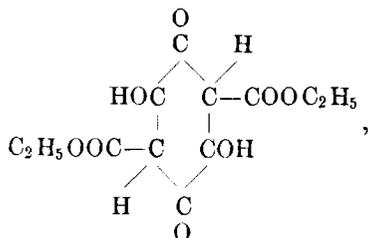


sprechen, schienen andere wieder die Chinonnatur desselben zu be-

¹⁾ Diese Berichte XX, 2807.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2389.

weisen, so dass auch die Auffassung als Dioxychinondihydrodicarbonsäureester:



berechtigt schien. Dass der Verbindung an sich diese letztere Constitution zukäme, schien auch nach dem bekannten Erfahrungssatz, dass Chinonderivate gefärbt, echte Benzolderivate hingegen farblos seien, aus ihrer intensiv gelben Farbe hervorzugehen.

Spätere Untersuchungen von Böniger¹⁾ haben aber gezeigt, dass die Angaben über die Chinonreactionen des Esters auf Irrthum beruhen. Als einziges Argument für die Chinonnatur des Körpers blieb demnach nur die Farbe desselben übrig.

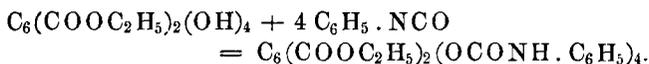
Die Phenylcyanatreaction konnte Aufschluss darüber geben, ob die Auffassung als Tetraoxyterephthalsäureester oder als Dioxychinondihydrodicarbonsäureester die richtige sei. Im ersteren Fall musste 1 Molekül des Körpers mit 4 Molekülen Cyanat reagiren, im letzteren nur mit 2 Molekülen.

Bei unseren ersten Versuchen erhitzen wir den Ester (1 Molekül) mit Phenylcyanat (4 Moleküle) ohne Zusatz eines Lösungsmittels im Einschmelzrohr auf 100, 120 und 150°. Erst bei letzterer Temperatur war eine Einwirkung wahrzunehmen, doch war das Reactionsproduct nur in geringer Menge entstanden und stark verunreinigt. Wir setzten daher bei späteren Versuchen Benzol zu und erhitzen auf 170°. (Höhere Temperatur erwies sich als schädlich.) Nach dieser Vorschrift sind einige der analysirten Präparate dargestellt. Später fanden wir, dass das Benzol mit Vortheil durch Chloroform ersetzt werden kann, worin der Ester leichter löslich ist.

Das Reactionsproduct wurde durch Filtration von der darüber befindlichen Lösung, die noch unangegriffenen Ester und unangegriffenes Cyanat enthielt, getrennt, successive mit Benzol und Chloroform ausgekocht und schliesslich noch mit absolutem Aether gewaschen. So gereinigt bildete es ein orangegelbes Pulver vom Schmelzpunkt 258 bis 260°. In den meisten Lösungsmitteln war es unlöslich. Die Analyse ergab, dass der neue Körper Tetracarbanilidotetraoxytere-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1284.

phthalsäurediäthylester war. Seine Entstehung wird durch folgende Gleichung erläutert:



Demnach reagirt der Ester mit 4 Molekülen Cyanat, nicht, wie bei Annahme der Chinonformel zu erwarten war, mit 2 Molekülen.

Folgende Analysenresultate wurden mit Präparaten von vier verschiedenen Darstellungen erhalten:

- I. 0.1426 g gaben 0.3262 g Kohlensäure und 0.0537 g Wasser.
- II. 0.1600 g gaben 0.3751 g Kohlensäure und 0.0613 g Wasser.
- III. 0.1429 g gaben 0.3294 g Kohlensäure und 0.0457 g Wasser.
- IV. 0.1171 g gaben 0.2683 g Kohlensäure und 0.0369 g Wasser.
- V. 0.1034 g gaben 6.8 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 728.5 mm Druck.
- VI. 0.1538 g gaben 10.0 ccm feuchten Stickstoff bei 16.5° und 714 mm Druck.
- VII. 0.161 g gaben 10.7 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 713 mm Druck.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2(\text{OCONH}$ $\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	Gefunden						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C 59.54	62.38	63.94	62.92	62.48	—	—	— pCt.
H 4.58	4.33	4.25	3.55	3.50	—	—	»
N 5.34	—	—	—	—	7.30	7.09	7.13 »

Ber. für $\text{C}_6(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2(\text{OCONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_4$

C	62.99 pCt.
H	4.46 »
N	7.35 »

Die neue Verbindung spaltet beim Kochen mit Natronlauge Anilin ab, verhält sich also in dieser Beziehung wie andere Phenylcarbaminsäureester. Ein weiteres Spaltungsproduct konnte nicht isolirt werden, was bei der leichten Zersetzlichkeit des Tetraoxyterephthalsäureesters gegenüber Alkalien und der geringen Menge Substanz, die uns zur Verfügung stand, nicht zu verwundern ist.

Bei den Versuchen mit Benzol als Lösungsmittel fanden wir, dass sich mitunter in kleinen Mengen ein in Benzol leicht lösliches Reactionsproduct gebildet hatte. Es erwies sich als stickstoffhaltig. Eine Stickstoffbestimmung ergab einen Gehalt von 7.41 pCt. Demnach war der Körper nicht, wie wir Anfangs vermutheten, ein Dicarbanilidotetraoxyterephthalsäureester. Bei den Versuchen mit Chloroform liess sich seine Entstehung nicht nachweisen.

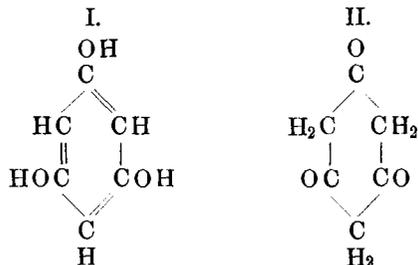
Wir untersuchten auch, wie sich der Tetraoxyester beim Erhitzen mit zwei Molekülen Phenylcyanat verhält. Bei zwei Versuchen, von

denen der eine mit Benzol, der andere mit Chloroform als Lösungsmittel ausgeführt wurde, erzielten wir stets das Resultat, dass sich neben sehr viel unverändertem Ausgangsmaterial ein Körper vorfand, der sich durch Eigenschaften und Stickstoffgehalt nicht von dem Tetracarbanylidotetraoxyterephthalsäureester unterschied. Ein Dicarbanilidoprodukt hatte sich nicht gebildet.

Aus unseren Versuchen lässt sich der Schluss ziehen, dass in dem Tetraoxyterephthalsäureester vier, unter einander gleichartige Hydroxylgruppen enthalten sind. Trotz der gelben Farbe ist die Verbindung ein echtes Benzolderivat. Der Satz, eine gefärbte Verbindung könne kein echtes Benzolderivat sein, wird aber besonders durch die Beobachtung hinfällig, dass der Tetracarbanylidokörper selbst, der ja die Formel $C_6(COOC_2H_5)_2(OCONH.C_6H_5)_4$ besitzen muss, gelb gefärbt ist. Es scheint, dass die Carboxyl-, resp. die Carbäthoxylgruppe, sich der gleichfalls stark negativen Nitrogruppe analog verhält. Durch Einführung von Hydroxylen in einen carboxylhaltigen Benzolkern werden gefärbte Körper erzeugt, ebenso wie die meisten hydroxylirten Nitroverbindungen gefärbt sind. Nur scheint bei den Carboxylverbindungen eine grössere Anzahl von Hydroxylgruppen dazu nöthig zu sein.

g) Phloroglucin.

Dem Phloroglucin, das sowohl Phenol-, wie auch Ketonreactionen zeigt, ist eine von den beiden folgenden Formeln zuzuschreiben:



Als dreiwertiges Phenol muss das Phloroglucin mit 3 Molekülen Phenylcyanat reagiren können; ist es hingegen ein Triketon, so ist eine Reaction nicht zu erwarten.

Zu unseren Versuchen verwandten wir ein Präparat, das aus käuflichem Phloroglucin nach den Angaben von Will¹⁾ und von Herzig und Zeisel²⁾ bereitet war. Getrocknetes reines Phloroglucin (1 Molekül) wurde mit Phenylcyanat (3 Molekülen) und etwas Benzol im Rohr erhitzt. Erst bei 200° trat Reaction ein. Aus der ent-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1323.

²⁾ Monatshefte für Chemie 1888, 882.

standenen klaren Lösung wurde das Einwirkungsproduct mit Ligroin ausgefällt. Zur weiteren Reinigung wurde der Niederschlag nochmals in Benzol gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht und neuerdings mit Ligroin gefällt. Die ganze Operation wurde dann nochmals vorgenommen. So wurde ein schwach gelblich gefärbtes Pulver vom Schmelzpunkt 123° erhalten. Nach den mit Präparaten verschiedener Darstellung ausgeführten Analysen war Triphenylcarbaminsäure-Phloroglucinester oder Tricarb anilido phloroglucin, $C_6H_3(OCONH \cdot C_6H_5)_3$, entstanden.

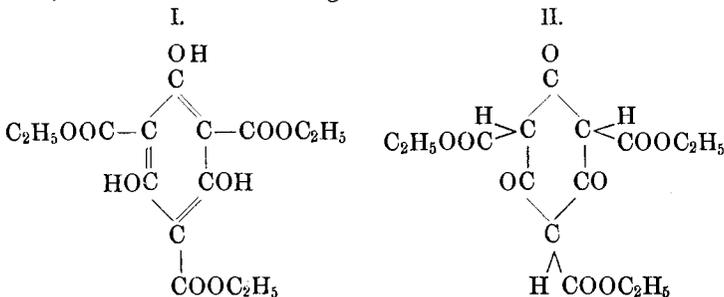
- I. 0.1901 g gaben 0.4677 g Kohlensäure und 0.0644 g Wasser.
 II. 0.1674 g gaben 0.4139 g Kohlensäure und 0.0746 g Wasser.
 III. 0.1385 g gaben 0.3393 g Kohlensäure und 0.0612 g Wasser.
 IV. 0.2192 g gaben 18.2 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 720 mm Druck.
 V. 0.0972 g gaben 7.9 ccm feuchten Stickstoff bei 17.5° und 717.5 mm Druck.

	Gefunden					Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	für $C_{27}H_{21}N_3O_6$
C	67.07	67.44	66.82	—	—	67.08 pCt.
H	3.76	4.95	4.18	—	—	4.35 »
N	—	—	—	8.71	8.80	8.69 »

Das Phloroglucin reagirt demnach bei Ausschluss umlagernder Substanzen als Trihydroxylderivat, ihm kommt daher die Formel I zu.

h) Phloroglucintricarbonsäuretriäthylester.

Analog dem Phloroglucin selbst reagirt auch der Triäthylester seiner Tricarbonsäure bald als Phenol, bald als Keton. Für die Phenolformel spricht die Löslichkeit in Alkalien und hauptsächlich das von Bally¹⁾ dargestellte Triacetylderivat, für die Ketonformel die Bildungsweise aus Malonsäureester²⁾ und die Existenz eines Thioxims³⁾. Um eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln



zu treffen, wurde der Körper der Phenylcyanatreaction unterworfen.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1766.

²⁾ V. Baeyer, Diese Berichte XVIII, 3457.

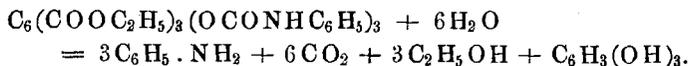
³⁾ Bally, loc. cit.

Der Tricarbonsäureester (1 Mol.), der nach den Angaben von v. Baeyer aus Malonsäureester bereitet war, wurde mit Phenylcyanat (3 Mol.) und Benzol auf 200° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde aus der Benzollösung mit Ligroïn ausgefällt und durch mehrmaliges Lösen in Benzol, Kochen der Lösung mit Thierkohle und Fällen mit Ligroïn gereinigt. So wurde ein gelbliches Pulver gewonnen, das sich bei 155° zu zersetzen begann und bei 195° geschmolzen war. Der Analyse zufolge war die Verbindung $C_6(COOC_2H_5)_3(OCONH.C_6H_5)_3$, Tricarbanilidophloroglucin-tricarbonsäureester, entstanden.

- I. 0.1327 g gaben 0.3026 g Kohlensäure und 0.0507 g Wasser.
 II. 0.1749 g gaben 9.7 ccm feuchten Stickstoff bei 19.5° und 715 mm Druck.
 III. 0.1081 g gaben 5.7 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 731 mm Druck.
 IV. 0.1626 g gaben 8.4 ccm feuchten Stickstoff bei 16.5° und 713 mm Druck.

	Gefunden				Ber. für $C_{36}H_{33}N_3O_{12}$
	I.	II.	III.	IV.	
C	62.19	—	—	—	61.80 pCt.
H	4.24	—	—	—	4.72 »
N	—	5.97	5.80	5.69	6.01 »

Beim Kochen mit Natronlauge verhält sich die neue Verbindung gemäss der oben aufgestellten Formel. Sie zerfällt nämlich dabei in Anilin, Phloroglucin und Kohlensäure:



Aus unseren Versuchen folgt, dass dem Phloroglucin-tricarbonsäureester die Formel I zuzuschreiben ist.

Im Anschluss an die oben angeführten Constitutionsbestimmungen, bei denen es sich um die Entscheidung zwischen Phenol- und Ketonformel handelte, wurde noch das

i) Thiocarbanilid

auf seine Constitution geprüft. Nach den Bildungsweisen des Körpers schreibt man ihm die Formel $CS(NH.C_6H_5)_2$ (I) zu. Aus den Ergebnissen der Einwirkung von Halogenalkylen sollte die Constitution

durch die Formel $C \begin{array}{l} \diagup N.C_6H_5 \\ \diagdown SH \\ \diagup NH.C_6H_5 \end{array}$ (II) auszudrücken sein. Aehnliches

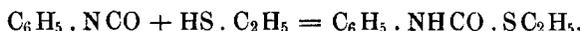
gilt von allen schwefelhaltigen Verbindungen, in denen die Gruppe

—CS.NH— angenommen wird. Sie alle verhalten sich Halogenalkylen gegenüber, als enthielten sie den Complex $-\text{C} \begin{array}{l} \text{N}- \\ \text{SH} \end{array}$. Die aus ihnen gewonnenen Alkylsubstitutionsproducte besitzen nämlich unzweifelhaft die durch die Formel $-\text{C} \begin{array}{l} \text{N}- \\ \text{SR} \end{array}$ ausgedrückte Constitution.

Um die Constitution des Thiocarbanilids unbeirrt von dem störenden Einfluss von Wasser und wasserähnlich wirkenden Substanzen zu bestimmen, schien wiederum Phenylcyanat ein geeignetes Mittel. Dass es auf die Gruppe —NH . C₆H₅ nicht einwirken würde, war nach der Analogie des Diphenylharnstoffs anzunehmen. Wenn aber im Thiocarbanilid die Gruppe —SH enthalten war, so war eine Einwirkung auf diese wahrscheinlich. Zunächst musste festgestellt werden, ob wirklich die Sulphydratgruppe dem Hydroxyl analog wirke.

Zu diesem Zwecke wurde die Einwirkung von Phenylcyanat auf Aethylmercaptan geprüft. Die beiden Verbindungen wurden in molecularen Verhältnissen gemengt im Rohr auf 100° erhitzt. Hierbei resultirte ein dicker Syrup, der beim Reiben mit einem Glasstab zu einer weissen Krystallmasse erstarrte. Die neue Verbindung zeigte die Eigenschaften des von Will entdeckten Phenylcarbaminthiäthyls, C₆H₅ . NH . CO . S . C₂H₅.

Die Entstehung des Körpers ging demnach nach folgender Gleichung vor sich:



Damit war nachgewiesen, dass die Gruppe —SH analog dem Hydroxyl mit Phenylcyanat reagire. Wenn dem Thiocarbanilid

wirklich die Formel $\text{C} \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{SH} \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ zukam, so war zu erwarten, dass

es mit Phenylcyanat eine Verbindung $\text{C} \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{S} \cdot \text{CONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ geben würde.

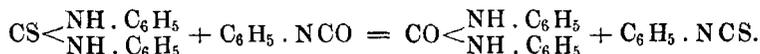
Thiocarbanilid (1 Mol.) und Phenylcyanat (1 Mol.) wurden bei Anwesenheit von Benzol im Rohr erhitzt. Bei niedrigeren Temperaturen war eine Einwirkung nicht wahrzunehmen, nach mehrstündigem Erhitzen auf 180° aber hatte sich eine weisse Krystallmasse ausgeschieden. Diese erwies sich durch den Schmelzpunkt 237°, durch Aussehen, Löslichkeitsverhältnisse und Analyse als Diphenylharnstoff, CO(NH . C₆H₅)₂.

0.1669 g gaben 20.5 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 720 mm Druck.

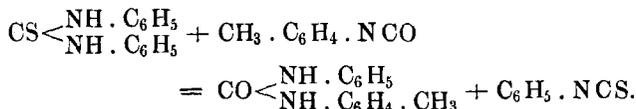
	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{13}N_2O$
N	13.49	13.21 pCt.

Die Benzollösung wurde eingedampft. Hierbei hinterblieb ein Oel, das alle Eigenschaften des Phenylsenföls zeigte. Es wurde durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und zur weiteren Identificirung mittels Anilin in Thiocarbanilid verwandelt.

Demzufolge war die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen:



Ein directer Austausch von Schwefel gegen Sauerstoff schien unwahrscheinlich, vielmehr war die Reaction wohl so vor sich gegangen, dass das im Benzol gelöste Thiocarbanilid bei der Temperatur 180° in Anilin und Phenylsenföl zerfiel und ersteres sich mit dem Phenylcyanat zu Diphenylharnstoff vereinigte. Zur Prüfung dieser Annahme wurde Thiocarbanilid mit Benzol und *p*-Tolylcyanat auf 180° erhitzt, hierbei resultirte *p*-Tolyldiphenylharnstoff und Phenylsenföl. Die Reaction war demnach, wie erwartet, nach folgender Gleichung verlaufen:



Der *p*-Tolyldiphenylharnstoff wurde durch den Schmelzpunkt 211° und die Analyse identificirt.

0.2288 g gaben 27.1 ccm feuchten Stickstoff bei 20.5° und 719 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O$
N	12.76	12.39 pCt.

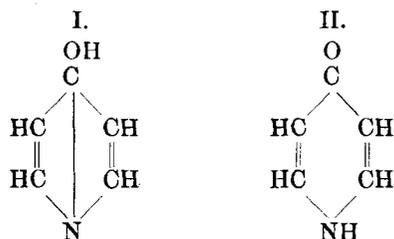
Eine additionelle Vereinigung von Thiocarbanilid und Phenylcyanat tritt, wie aus unseren Versuchen hervorgeht, nicht ein, was

gegen die Formel $C \begin{array}{l} \text{N} \cdot C_6H_5 \\ \text{SH} \\ \text{NH} \cdot C_6H_5 \end{array}$ spricht. Vielmehr zeigt der leichte

Uebergang von Thiodiphenylharnstoff in Diphenylharnstoff wieder dass zwischen den Sauerstoff- und Schwefelverbindungen vollständige Analogie besteht. Die Untersuchung von Thiamiden und Thiurethanen, die später in Angriff genommen werden soll, wird wohl ein ähnliches Resultat ergeben.

Zu den tautomeren Verbindungen zählen auch die α - und γ -Oxypyridine und Oxychinoline. Nach den Reactionen dieser Körper scheint es unsicher, ob in ihnen die Gruppen CO und NH oder C(OH) und Nitrilstickstoff enthalten sind. So ist es z. B. für das sogenannte

Pyridon trotz aller damit angestellten Versuche nicht erwiesen, welche von den beiden Formeln:

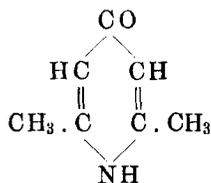


demselben zuzuschreiben ist.

Die Phenylcyanatreaction schien auch in diesem Fall Aufschluss geben zu können. Bei der Einwirkung auf Pyridon z. B. sollte, wenn die Formel I richtig ist, ein Phenylcarbaminsäureester $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)\text{N}$ entstehen, kommt hingegen dem Körper Formel II zu, so musste sich eine Art Harnstoff $\text{C}_5\text{H}_4\text{ON} \cdot \text{CONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ bilden. Indessen haben unsere Versuche ergeben, dass auf derartige Oxypyridine und Oxychinoline das Phenylcyanat gar nicht in normaler Weise einwirkt. Es findet nämlich nicht, wie sonst bei der Einwirkung dieses Körpers, eine Addition statt, sondern die Reaction erfolgt unter Abspaltung von Kohlensäure. Im folgenden geben wir unsere Versuche, die wir mit α - α' -Lutidon und mit Carbostryl ausgeführt haben.

k) α - α' -Lutidon.

Diese Verbindung, welcher die Formel



zugeschrieben wird, haben wir uns nach den Angaben von Haitinger¹⁾ aus Dehydracetsäure bereitet.

Lutidon (1 Mol.) und Phenylcyanat (1 Mol.) wurden unter Zusatz von Benzol in der Wasserbadkanone erhitzt. Hierbei wurde beobachtet, dass die Menge des ungelösten Lutidons immer mehr abnahm. Nach mehreren Tagen war im Rohr eine klare Flüssigkeit enthalten. Rascher wurde dieser Punkt erreicht, wenn die Erhitzung bei 150° vorgenommen wurde. Ob nun auf die eine oder die andere Weise erhitzt worden war, stets war in den Röhren ein bedeutender Druck zu beobachten. Der Röhreninhalt wurde eingedampft und der Rückstand mit Aether behandelt, wobei nur wenig ungelöst blieb.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 452.

Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieben grosse, tafelförmige Krystalle, die mehrmals aus Benzol umkrystallirt wurden. Den Schmelzpunkt beobachteten wir bei 144° . Die Analyse zeigte, dass ein Körper von der Formel $C_{13}H_{14}N_2$ vorlag.

- I. 0.1653 g gaben 0.4754 g Kohlensäure und 0.1049 g Wasser.
 II. 0.1302 g gaben 17.2 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 722 mm Druck.
 III. 0.1313 g gaben 17.6 ccm feuchten Stickstoff bei 24.5° und 720 mm Druck.

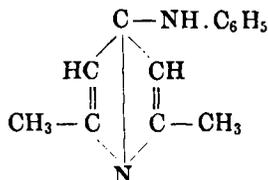
	Gefunden			Ber. für $C_{13}H_{14}N_2$
	I.	II.	III.	
C	78.43	—	—	78.79 pCt.
H	7.04	—	—	7.07 „
N	—	14.12	14.14	14.14 „

Der Körper zeigte die Eigenschaften einer starken Base. Aus der Lösung in Salzsäure fällte Platinchlorid einen aus gelben Nadeln bestehenden Niederschlag, der zuerst bei 204° , nach dem Umkrystallisiren und Trocknen bei 229° schmolz.

0.2334 g der bei 110° getrockneten Verbindung gaben 0.0565 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $(C_{13}H_{14}N_2, HCl)_2PtCl_4$
Pt	24.20	24.13 pCt.

Die Verbindung $C_{13}H_{14}N_2$ ist unzweifelhaft identisch mit dem Phenylamidolutidin von Conrad und Epstein¹⁾, welches nach seiner Bildungsweise aus γ -Chlorlutidin und Anilin die Formel



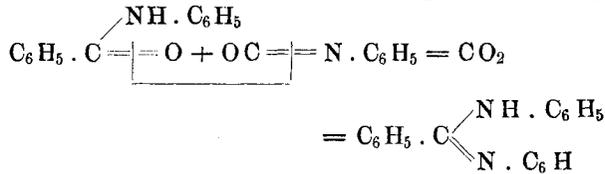
besitzt. Zwar geben Conrad und Epstein den Schmelzpunkt der Base etwas höher, bei 150° , an, während sie als Schmelzpunkt des Platindoppelsalzes 209° anführen, doch dürfte dieser Unterschied wohl auf einer hartnäckig anhaftenden Verunreinigung unseres Präparates beruhen. Der von uns erhaltene Körper zeigt die von Conrad und Epstein angegebene Farbenreaction mit Schwefelsäure und Salpetersäure, auch spricht für das Vorliegen von Phenylamidolutidin das analoge Ergebniss unserer Versuche mit Carbostryl.

Die Entstehung des Phenylamidolutidins erfolgt nach der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte XX, 165.

Dass Phenylcyanat unter Kohlensäureabspaltung reagiren kann, ist nichts Neues. Kühn¹⁾ hat beobachtet, dass es auf Benzanilid unter Bildung von Benzenyldiphenylamidin und Abspaltung von Kohlensäure einwirkt. Er erklärt diese Reaction durch folgende Gleichung:



Darnach soll also die Carbonylgruppe des Cyanats mit einem Carbonylsauerstoff austreten, während die Stelle dieses Sauerstoffatoms durch den Phenylimidrest $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} =$ besetzt wird. In unserm Fall ist aber nicht dieser Rest, sondern der Rest $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}$ — eingetreten. Wie das Wasserstoffatom an den Stickstoff gekommen ist, lässt sich vorläufig noch nicht erklären.

Ein Aufschluss über die Constitution des Lutidons ist durch die Phenyleyanatreaction nicht erzielt worden.

1) Carbostyryl.

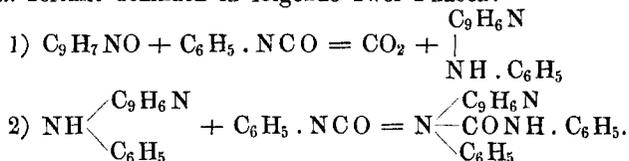
Wir bereiteten das Carbostyryl nach Erlenmeyer's Methode durch Erhitzen von Chinolin mit Chlorkalklösung. Die Einwirkung des Phenyleyanats wurde in der Weise vorgenommen, dass die beiden Körper (gleiche Moleküle) mit Benzol auf 220° erhitzt wurden. Bei niedrigerer Temperatur scheint keine Reaction zu erfolgen. In den Röhren war starker Druck vorhanden. Der Röhreninhalt wurde eingedampft und dann mit wenig Benzol aufgenommen. Hierbei hinterblieb stets unangegriffenes Carbostyryl. Beim Eindunsten der Benzollösung schieden sich weisse Nadelchen ab, während in der Mutterlauge klebrige Schmierer zurückblieben. Die weisse Substanz, die basischen Charakter besass, wurde durch Lösen in Salzsäure, Filtration der Lösung und Ausfällen mit Ammoniak von geringen Mengen nicht-basischer Verunreinigungen befreit und nochmals aus Benzol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag bei 150° . Die Analysen, die mit Präparaten mehrerer Darstellungen unternommen wurden, stimmten auf die Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$.

- I. 0.1059 g gaben 0.3296 g Kohlensäure und 0.0501 g Wasser.
- II. 0.1292 g gaben 0.3682 g Kohlensäure und 0.0561 g Wasser.
- III. 0.1315 g gaben 0.3755 g Kohlensäure und 0.0585 g Wasser.
- IV. 0.1273 g gaben 0.3611 g Kohlensäure und 0.0592 g Wasser.
- V. 0.0729 g gaben 8,6 cem feuchten Stickstoff bei 20° und 722 mm Druck.
- VI. 0.1246 g gaben 14,4 cem feuchten Stickstoff bei 18° und 714 mm Druck.

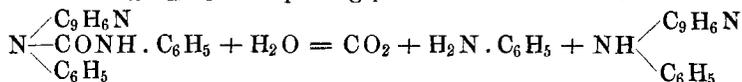
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1476.

	I.	II.	Gefunden		V.	VI.	Berechnet für $C_{22}H_{17}N_3O$
			III.	IV.			
C	77.14	77.71	77.87	77.36	—	—	77.87 pCt.
H	5.26	4.80	4.94	5.07	—	—	5.01 »
N	—	—	—	—	12.79	12.51	12.39 »

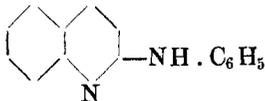
Das Vorhandensein starken Druckes in den Röhren sprach dafür, dass die Einwirkung von Phenylecyanat auf Carbostyryl, wie die Einwirkung auf Lutidon, unter Kohlensäureabspaltung vor sich gegangen war. An Stelle eines Körpers $C_{15}H_{12}N_2$, der nach der Analogie mit dem Lutidonversuch zu erwarten war, hatte sich aber die Base $C_{22}H_{17}N_3O$ gebildet. Die Zusammensetzungsdifferenz zwischen diesem thatsächlich entstandenen Körper und dem zu erwartenden beträgt C_7H_5NO , das ist die Formel des Phenylecyanats. Man kann daher annehmen, dass zunächst die Verbindung $C_{15}H_{12}N_2$ entstanden war, die sich aber sofort mit Phenylecyanat zu $C_{22}H_{17}N_3O$ vereinigte. Die Bildung des letzteren zerfällt demnach in folgende zwei Phasen:



Die Verbindung $C_{22}H_{17}N_3O$ wäre demnach α -Chinolyldiphenylharnstoff. Um dies zu beweisen, wurde die Substanz mit concentrirter Salzsäure auf 200° erhitzt. Hierbei musste, die oben angegebene Formel als richtig vorausgesetzt, Kohlensäure, Anilin und eine Base $C_{15}H_{12}N_2$ als Spaltungsproduct erhalten werden:



Die erwartete Verbindung $NH \begin{array}{l} \swarrow C_9H_6N \\ \searrow C_6H_5 \end{array}$, deren nähere Constitution durch das Schema

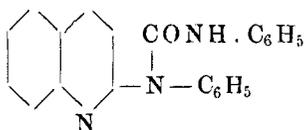


auszudrücken ist, ist bereits bekannt. Sie ist das Phenylchinolinamin von Friedländer und Weinberg¹⁾, das dieselben durch Einwirkung von Anilin auf α -Chlorchinolin dargestellt haben.

Das Resultat der Spaltung mit Salzsäure war folgendes: In der Säure war Anilin gelöst, sowie eine feste Base. Diese wurde nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist und Auswaschen mit Ligroin in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 98° erhalten. Diese Eigenschaften kommen auch dem Phenylchinolinamin zu, so dass an der

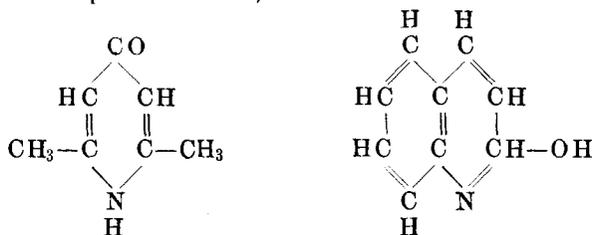
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1532.

Identität des Spaltungsproductes mit dieser Base nicht zu zweifeln ist. Damit ist nachgewiesen, dass der bei 150° schmelzende Körper, das Hauptproduct der Einwirkung von Phenylcyanat auf Carbostryril α -Chinolyldiphenylharnstoff,



ist.

Die Constitution des Carbostryrils ist durch diese Versuche nicht aufgeklärt. Eine Schlussfolgerung aber kann man doch aus ihnen ziehen. Lutidon und Carbostryril zeigen das gleiche abnorme Verhalten gegen Phenylcyanat, was auf gleichartige Constitution deutet. Betrachtet man aber die Formeln, die man heutzutage gewöhnlich den beiden Körpern zuschreibt,



so ist von gleichartiger Constitution nichts wahrzunehmen. Es wird daher die eine oder die andere Formel zu modificiren sein, oder, verallgemeinert, man muss α - und γ -Oxypyridinen analoge Formeln zutheilen.

m) Isatin.

Die Einwirkung von Phenylcyanat auf Isatin ist bereits vor mehreren Jahren von Gumpert¹⁾ in E. v. Meyer's Laboratorium untersucht worden. Gumpert erhielt ein Additionsproduct, das Carbanilidoisatin, $C_{15}H_{10}N_2O_3$, welches beim Behandeln mit Alkalien in die Carbanilidoisatinsäure, $C_{15}H_{12}N_2O_4$, überging.

Wir haben diese Versuche nach den Angaben Gumpert's ausgeführt und sind zu denselben Resultaten gelangt. Das Carbanilidoisatin lieferte beim Behandeln mit Alkalien eine Säure, welche die Zusammensetzung und alle Eigenschaften der Carbanilidoisatinsäure zeigte.

0.2409 g gaben 22.9 ccm feuchten Stickstoff bei 22.5° und 719 mm Druck.

Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O_3$
N 10.19	9.89 pCt.

Da das Carbanilidoisatin durch Alkalien in ein Derivat der Isatinsäure übergeführt wird, so muss es als Abkömmling des sog. Pseudo-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 32, 283.

isatins aufgefasst werden, und Gumpert theilt ihm dem entsprechend

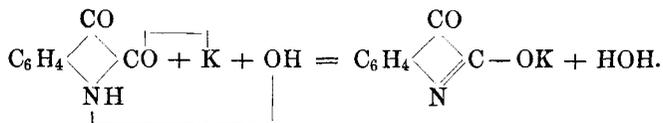
die Formel $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \cdot \text{CONH} \cdot C_6H_5 \end{array}$ zu, während er die Carbanilidoisatinsäure $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{CONH} \cdot C_6H_5 \end{array}$ formulirt. Für das Isatin selbst

hält er aber noch an der Lactimformel $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} \text{C} - \text{OH}$ fest. Um

die Entstehung des Carbanilidokörpers von obiger Formel zu erklären, muss er annehmen, bei der Entstehung desselben erfolge eine Umlagerung, wie sie v. Baeyer bei der Bildung des Acetylisatins annimmt. Eine solche Umlagerung ist aber bei der Einwirkung von Phenylecyanat schwer zu erklären. Vielmehr wird man schliessen müssen, dass, wenn bei dieser Reaction ein Derivat des Lactams

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}$ entsteht, dem Isatin selbst diese Lactamformel zukommt.

Die Gründe, welche für die Lactimformel des Isatins vorgebracht worden sind, können kaum als zwingende bezeichnet werden. Dass die Entstehung des Sauerstoffäthers aus dem Silbersalz beweisend für die Constitution ist, hat schon A. Michael¹⁾ bestritten. Legt man die neuen Anschauungen über die Natur der Lösungen von Elektrolyten zu Grunde, so erklärt sich die Entstehung des Sauerstoffäthers, auch wenn man von der Lactamformel ausgeht, sehr einfach. Das Silbersalz wird aus einer Lösung von Isatin in Aetzkali gefällt. Zunächst hat sich also Isatinkalium gebildet, wie es durch folgende Gleichung erklärt wird:



Im Isatinkalium, das sich nicht mehr von dem Lactam ableitet, wird durch doppelte Umsetzung das Kalium durch Silber ersetzt, es

ist demnach die Formel des Silbersalzes, $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} \text{C} - \text{OAg}$. Aus

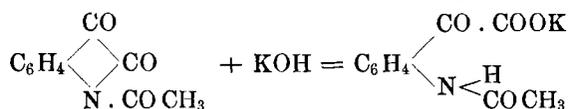
diesem entsteht mittelst Jodäthyl der Aether, $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5$.

¹⁾ Journ. für pract. Chem. [2] 37, 513.

Als Beweis für die Lactimformel wird angeführt, dass die vom Lactim derivirenden Körper bei der Behandlung mit Alkalien zunächst in Isatinsalze übergehen, welche erst bei weiterer Einwirkung unter Wasseraufnahme in Salze der Isatinsäure verwandelt werden. So liefert der

Aether, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} \text{—OC}_2\text{H}_5$ bei der Einwirkung von Kali zunächst

Isatinkalium, das weiter in isatinsaures Kalium, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} \cdot \text{COOK}$, übergeht. Die Derivate des Lactams gehen bei der gleichen Behandlung, ohne erst ein Salz des Isatins zu bilden, direct in Salze substituirtter Isatinsäuren über. Das Acetylisatin z. B. erleidet bei Einwirkung von Aetzkali direct folgende Veränderung:



Es entsteht demnach das Kalisalz der Acetylisatinsäure.

Dieses verschiedenartige Verhalten der Sauerstoff- und Stickstoffäther dürfte aber wohl nur den Schluss zu ziehen gestatten, dass erstere viel weniger beständig sind, als letztere. Die substituierenden Reste sind an den Sauerstoff loser gebunden, als an den Stickstoff. Ein Beweis für die Constitution dürfte hierin kaum zu erblicken sein.

Dass das Acetylpseudoisatin gelb gefärbt ist, das Aethylisatin,

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \text{—OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array}$, aber, wie das Isatin selbst, roth, dürfte auch

nicht als Stütze der Lactimformel anzusehen sein. Die verschiedene Färbung der beiden Verbindungen ist jedenfalls nicht durch die verschiedene Constitution der Kerne verursacht, sondern durch die verschiedene Natur des Acetyl- und des Aethylrestes. Das Aethyl-

pseudoisatin, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$, das gleich der Acetylverbindung vom

Lactam derivirt, ist ebenso wie das vom Lactim abgeleitete Aethylisatin roth gefärbt.

Zürich. Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.