

Das Quecksilbersalz,  $C_9H_{13}NHCl, HgCl_2$ , scheidet sich aus salzsäurehaltigem Wasser in langen, glänzenden Flittern, aus stark saurer Lösung in gut ausgebildeten anscheinend monoklinen Krystallen ab, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind und bei  $158-159^\circ$  schmelzen.

I. 0.2206 g Substanz gaben 0.2138 g Chlorsilber = 0.0529 g Chlor.

II. 0.3087 g Substanz gaben 0.1598 g Schwefelquecksilber = 0.1378 g Quecksilber.

Ber. für $C_9H_{13}NHCl, HgCl_2$		Gefunden	
		I.	II.
Cl	24.06	23.98	— pCt.
Hg	45.19	—	44.63 »

Die Oxydationsversuche haben bislang keinen sicheren Aufschluss über die Constitution dieses Parvolins gegeben; die Analysen der Säure deuten auf eine Dimethylpyridindicarbonsäure.

I. 0.1353 Substanz g gaben 0.2684 g Kohlensäure und 0.0586 g Wasser.

II. 0.1145 Substanz g gaben 0.2284 g Kohlensäure und 0.0489 g Wasser.

Ber. für $C_8H(CH_3)_2N(COOH)_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	55.38	54.10	54.41 pCt.
H	4.61	4.81	4.75 »

Kiel, im März 1890.

## 102. Hugo Eckenroth und J. Rückel: Zur Kenntniss des kohlen-sauren Diphenylesters.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Dr. Eckenroth in Ludwigshafen a/Rh.]

(Eingegangen am 5. März.)

### Einleitung.

Die ersten Angaben über die Darstellung des kohlen-sauren Diphenylesters sind in diesen Berichten II, S. 632 von Th. Kempf zu finden. Dieser Forscher erhielt durch Erhitzen von 3 Theilen Phenol und 2 Theilen flüssigem Phosgen auf  $140-150^\circ C.$  und nachheriges Behandeln des Röhreninhaltes mit verdünnter Natronlauge eine feste Substanz, welche aus heissem Alkohol in weissen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirte und nach der Formel  $C_{13}H_{10}O_3$  zusammengesetzt ist.

Nach 15 jähriger Pause ist dieser Körper zum zweiten Male dargestellt und eingehender studirt worden. W. Hentschel<sup>1)</sup> stellte den kohlen sauren Diphenylester gelegentlich einer Arbeit über »phenylirte Kohlensäureäther und deren Ueberführung in Salicylsäure«<sup>2)</sup> in grossem Maassstabe durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in eine wässrige Lösung von Phenolnatrium dar. Auch Richter<sup>3)</sup> gelang es, den Aether durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in ein Gemenge von Phenol und Aluminiumchlorid darzustellen. Er erhielt dabei aber ein Product vom Schmelzpunkte 88°.

Ganz besonderes Interesse gewann das Diphenylcarbonat, als dasselbe als Ausgangsproduct zur Darstellung der Salicylsäure nach Hentschel's Patent benutzt und bei dieser Gelegenheit fabrikmässig angefertigt wurde. Einige weitere Publicationen über das Diphenylcarbonat von Hentschel<sup>4)</sup> und Einem von uns<sup>5)</sup> zeigten die grosse Reactionsfähigkeit des Körpers, insbesondere die Prädestination der in ihm enthaltenen Carbonylgruppe zur Harnstoffbildung.

### Specieller Theil.

#### Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf Diphenylcarbonat.

Durch Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf geschmolzenes Diphenylcarbonat erhielt Hentschel<sup>6)</sup> Harnstoff. Der Eine von uns<sup>7)</sup> stellte durch Erhitzen unter Druck von Anilin mit Diphenylcarbonat den Diphenylharnstoff dar. Da wir im Verlaufe unserer Arbeit mehrfach der phenylirten Harnstoffe bedurften, so arbeiteten wir im Allgemeinen nach obigem Verfahren; es stellte sich jedoch heraus, dass hierbei gar kein Druck nothwendig ist. Durch einfaches Erhitzen nämlich von Diphenylcarbonat mit Anilin im Kolben am Rückflusskühler tritt die Reaction ein; je nach der angewandten Menge muss natürlich die Zeitdauer des Kochens bemessen werden und bedarf es zur Darstellung von 250 g Diphenylharnstoff circa 2—3 Stunden dauernden Einwirkens. Nach dieser Methode, also durch blosses Erhitzen der betreffenden Componenten, lassen sich viele zusammengesetzte Harnstoffe darstellen und sind beispielsweise von uns erhalten worden:

1) Journ. für prakt. Chem. [2] 27, 41. Diese Berichte XVII, 1287.

2) *ibid.*

3) *ibid.*

4) Diese Berichte XVII, 1287.

5) Diese Berichte XVIII, 516.

6) Diese Berichte XVII, 1287.

7) Diese Berichte XVIII, 516.

Diphenylharnstoff, Ortho- und Paraditolyharnstoff sowie Dinaphthylharnstoff.

Die Darstellung dieser Substanzen wird weiter unten beschrieben werden.

#### Einwirkung der Halogene Chlor, Jod, Brom auf Diphenylcarbonat.

Da die directe Einwirkung der Halogene auf Phenole und Phenoläther eine sehr unvollkommene ist, war es uns von Interesse zu erfahren, wie sich der Kohlensäurephenylester genannten Elementen gegenüber verhalte. Zu diesem Zwecke wurde zunächst die directe Einwirkung des Chlors versucht. Doch konnte weder bei directer Chlorirung noch bei Hinzufügung von Chlorüberträgern ein Chlorsubstitutionsproduct erhalten werden. Der Phenoläther wurde theils in geschmolzenem Zustande mit Chlor behandelt, theils in Aether, resp. Chloroform gelöst, ohne von Chlor angegriffen zu werden. Ein besseres Resultat erhielten wir bei der Einwirkung von Brom.

#### Darstellung des kohlensauren Dibromphenylesters.

Auf festes Diphenylcarbonat liessen wir bei gewöhnlicher Temperatur Brom einwirken. Die Reaction geht unter Bildung von Bromwasserstoff sofort vor sich. Um die Einwirkung vollständig zu machen, wurde noch etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich keine Gasentwicklung mehr zeigte. Es blieb nach dem Verdampfen des überschüssigen Broms eine weisse feste Masse zurück. Dieselbe krystallisirte aus heissem Alkohol in langen, seidenglänzenden weissen Nadeln, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren constant bei  $169^{\circ}$  schmolzen.

Die Krystalle sind leicht löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Aether, heissem Ligroin und Alkohol, schwer löslich in der Kälte in letzteren beiden Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Da ein Versuch, die Brombestimmung in dem erhaltenen Bromid durch Verbrennen mit chlorfreiem Calciumoxyd vorzunehmen, daran scheiterte, dass die Substanz beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter theilweiser Zersetzung sublimirt, so wurde die Brombestimmung nach der Methode von Carius ausgeführt. Das Ergebniss zweier Analysen ist folgendes:

- I. 0.25 g Substanz gaben 0.2519 g Bromsilber und 0.1072 g Brom.  
 II. 0.25 g Substanz gaben 0.2516 g Bromsilber und 0.1070 g Brom.

	Ber. für $C_{13}H_8Br_2O_3$	Gefunden	
		I.	II.
Br	43.01	42.88	42.80 pCt.

Was die Einwirkung von Jod auf das Diphenylcarbonat betrifft, so war dieselbe ebenso resultatlos wie die des Chlors. Nach der üblichen Methode wurde das Diphenylcarbonat in Alkohol gelöst, abwechselnd kleine Mengen von Quecksilberoxyd und Jod zugesetzt und das Ganze auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt. Es ist uns jedoch nicht gelungen, so ein Jodsubstitutionsproduct zu erhalten, da stets unverändertes Diphenylcarbonat zurückblieb. Diese theilweise negativen Ergebnisse stimmen mit den von Gautier<sup>1)</sup> gemachten Beobachtungen überein, welcher durch länger fortgesetzte Arbeiten zu dem Resultate gekommen ist, dass das Verhalten des Chlors gegenüber Verbindungen der aromatischen Reihe, welche eine Carbonylgruppe enthalten, derart ist, dass die Einführung dieses Elementes auf directem Wege fast unmöglich scheint.

Einwirkung von phenylirten Harnstoffen auf Diphenylcarbonat und Darstellung der phenylirten Carbaminsäureester.

A. W. Hofmann<sup>2)</sup> hat bei der Entdeckung des Phenylcyanats auf die ausserordentliche Reactionsfähigkeit dieses Körpers und namentlich auf diejenige seiner Eigenschaften aufmerksam gemacht, sich mit Alkoholen zu Urethanen zu vereinigen. Die doppelte Bindung des Stickstoffs im Phenylcyanat geht in eine einfache über, und während an den Stickstoff ein Wasserstoffatom des Alkohols oder Phenols tritt, tritt der ganze einatomige Rest des letzteren mit dem Kohlenstoff in Bindung. Die Versuche A. W. Hofmann's sind aber ausschliesslich mit einsäurigen Alkoholen und Phenolen angestellt.

Weitere Versuche in dieser Richtung haben dann W. Gebhard<sup>3)</sup>, B. Kühn<sup>4)</sup> und Fr. Gumpert<sup>5)</sup> publicirt. H. Tessmer hat diese Untersuchungen auf polyhydrische Alkohole ausgedehnt und positive Resultate erhalten; ebenso haben R. Leuckart<sup>6)</sup> und M. Schmidt Untersuchungen dieser Art angestellt, namentlich bezüglich des Verlaufes der Reaction bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Endlich hat H. Snape<sup>7)</sup> die Reactionsfähigkeit mehrwerthiger Alkohole weiter untersucht und eine Reihe von phenylcarbaminsäuren Alkyläthern dargestellt. Alle diese Autoren gingen von den isolirten Componenten aus. Nun hat aber der Eine von uns<sup>8)</sup> gezeigt, dass durch Einwirkung

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. 1888, 6 Ser. 14, 337.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 74, 9.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 3033.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVII, 2880.

<sup>5)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 1, 119.

<sup>6)</sup> Diese Berichte XVIII, 968.

<sup>7)</sup> Diese Berichte XVIII, 873.

<sup>8)</sup> Diese Berichte XVIII, 2338.

von Diphenylcarbonat auf Diphenylharnstoff sich ein Gemenge beider Componenten im molecularen Verhältnisse bildet, welche dann in derselben Weise sich zu phenylirten Carbaminsäureäthern umsetzen. Eine Isolirung der beiden Componenten (Phenylcyanat und Phenol) aus diesem Gemenge ist noch nicht gelungen, da das Phenylcyanat ein allzu leicht zersetzbarer Körper ist und die Siedepunkte von Phenol ( $183^{\circ}$ ) und Phenylcyanat ( $166^{\circ}$ ) einander sehr nahe liegen.

Wir haben nun unsere Untersuchungen auf die Tolylyverbindungen ausgedehnt. Von den entsprechenden Tolylyisocyanaten ausgehend, hätten wir nach Analogie vorerwähnter Reactionen so zu dem Tolylycarbaminsäurephenylester gelangen müssen.

Unsere Untersuchungen bestätigten diese Annahme. Bezüglich der Leichtigkeit und Vollständigkeit der Umsetzung ist noch folgendes zu bemerken: Eine vollständige Umsetzung der beiden Componenten zu phenylirten Carbaminsäurephenyläthern ist, wie es scheint, bis jetzt nur bei dem Phenylcarbaminsäurephenyläther gelungen, und zwar erreichten dieselbe R. Leuckart<sup>1)</sup> durch Anwendung von Aluminiumchlorid und der Eine von uns durch längeres Stehenlassen des Gemenges der Componenten. Bei den übrigen und ebenso bei den weiter von uns dargestellten Tolylycarbaminsäurephenyläthern ist aber die Umsetzung nur eine theilweise und äusserst langsame, und zwar haben wir die Beobachtung gemacht, dass bei der Paraverbindung eine reichlichere und leichtere Umsetzung stattfindet als bei der entsprechenden Orthoverbindung. H. Snape<sup>2)</sup> erwähnt diese Thatsache mit folgenden Worten: »Phenylcyanat lässt sich, wie ich fand, meistens durch 10—16 stündiges Erhitzen im Einschlussrohr bei  $100^{\circ}$  mit dem betreffenden Phenol oder Alkohol verbinden, aber weder unter diesen Bedingungen noch bei längerer Digestion ist die Vereinigung eine vollständige. Aus dem Reactionsgemisch werden daher neben den unveränderten Componenten nur 12—14 pCt. der theoretischen Ausbeute an Urethanen erzielt.«

#### Einwirkung von Paraditolylyharnstoff auf Diphenylcarbonat. Paratolylycarbaminsäurephenylester.

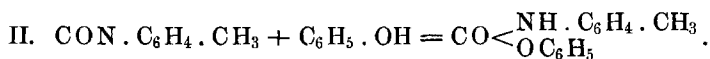
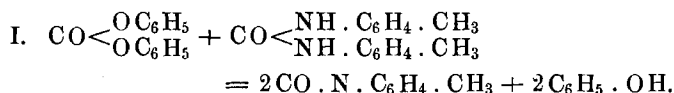
Der verwendete Paraditolylyharnstoff wurde von uns in der Weise dargestellt, dass äquimoleculare Mengen von Paratoluidin vom Schmelzpunkt  $43^{\circ}$  und von Diphenylcarbonat in einem Kolben mit Rückflusskühler ca. 2 Stunden lang auf etwa  $200^{\circ}$  erhitzt wurden. Das Reactionproduct erstarrte beim Erkalten zu einem Krystallkuchen, welcher in einem Porzellanmörser zerrieben, mit kaltem Alkohol gewaschen und mittelst der Saugpumpe abgesogen wurde. Es resultirte

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2338.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 2428.

ein schneeweisses Krystallpulver. Dasselbe wurde in einer grösseren Menge kochenden Alkohols gelöst; beim Erkalten des Lösungsmittels krystallisirten schöne lange weisse Nadelchen aus, welche den Schmelzpunkt  $260^{\circ}$  zeigten.

8 g des so dargestellten Paraditolylharnstoffs und 7 g Diphenylcarbonat wurden in einer kleinen, tubulirten, mit Thermometer versehenen Retorte destillirt. Das übergehende Destillat bestand aus einer stark lichtbrechenden Flüssigkeit, welche sehr stark nach Tolylycyanat roch. Nach etwa 24stündigem Stehen schon war schwache Krystallbildung bemerkbar, und nach 14tägigem Stehen war der Geruch nach Cyanat fast vollständig verschwunden und der grösste Theil der Masse zu einem weissen Krystallgemenge erstarrt. Die Krystalle wurden von der noch übrigen öligen Flüssigkeit durch Absaugen getrennt. Sie wurden in heissem Ligroin gelöst. Nach dem Erkalten des Lösungsmittels krystallisirten weisse, feine, nadelförmige Krystalle aus, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren constant bei  $115^{\circ}$  schmolzen. Nach Analogie der von Einem von uns <sup>1)</sup> beschriebenen Reaction hat sich der neue Körper gebildet, indem Diphenylcarbonat und Paraditolylharnstoff sich zunächst zu Tolylycyanat und Phenol und diese sich schliesslich zu Paratolylycarbaminsäurephenylester umsetzen nach den Formeln:



Bei der Elementaranalyse des Productes wurden folgende Werthe gefunden:

- I. 0.2 g Substanz gaben 0.5411 g Kohlensäure und 0.1090 g Wasser.  
 II. 0.2 g Substanz gaben 0.5412 g Kohlensäure und 0.1105 g Wasser.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$	Gefunden	
	I.	II.
C 74.01	73.78	73.80 pCt.
H 5.73	6.05	6.13 »

Die nach Kjeldahl's Methode ausgeführte Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

0.5 g Substanz gaben 0.0301 g Stickstoff.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$	Gefunden
N 6.17	6.02 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 516.

## Einwirkung von Orthoditolylharnstoff auf Diphenylcarbonat.

### Orthoditolylocarbaminsäureester.

Die Darstellung des Orthoditolylharnstoffs wurde auf die bei der Paraverbindung beschriebene Weise ausgeführt. Erwähnt soll nur noch werden, dass dazu wiederholt destillirtes Orthotoluidin vom constanten Siedepunkt  $197^{\circ}$  verwendet wurde. Die Esterbildung aber zeigte einen wesentlichen Unterschied von der bei der Paraverbindung.

Eine Umsetzung beider Körper durch blosse Destillation wurde zwar wahrgenommen, indem der Geruch nach Cyanat deutlich auftrat.

Eine Umwandlung des Destillates in den erwarteten Aether wollte selbst nach wochenlangem Stehen nicht erfolgen. Auch die von R. Leuckart<sup>1)</sup> zu diesem Zwecke empfohlene Behandlung mit Aluminiumchlorid ergab kein günstiges Resultat. Nach mannigfaltigen Aenderungen der Versuchsbedingungen führte folgende Methode zum Ziele.

8 g Orthoditolylharnstoff wurden mit 7 g Diphenylcarbonat mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Von dem Product destillirten wir ca.  $\frac{2}{3}$  der Gesamtmenge aus einem kleinen Fractionskölbchen langsam ab. Nach 14tägigem Stehen war Krystallbildung eingetreten. Die Krystalle wurden durch Absaugen von der anhängenden öligen Flüssigkeit getrennt und aus Ligroin umkrystallisirt. Sie zeigten alsdann den Schmelzpunkt  $92^{\circ}$ . Bei der Elementaranalyse wurden folgende Werthe erhalten:

- I. 0.2 g Substanz gaben 0.5402 g Kohlensäure und 0.1078 g Wasser.  
 II. 0.2 g Substanz gaben 0.5406 g Kohlensäure und 0.1082 g Wasser.

Ber. für $C_{14}H_{13}NO_2$	Gefunden	
	I.	II.
C    74.01	73.66	73.71 pCt.
H    5.73	5.98	6.01 »

Die Stickstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0.5394 g Substanz gaben 0.0326 g Stickstoff.

Ber. für $C_{14}H_{13}NO_2$	Gefunden
N    6.17	6.04 pCt.

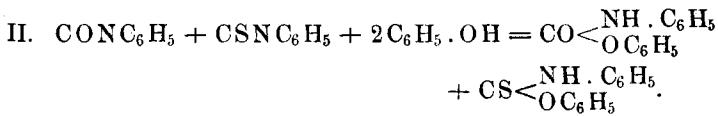
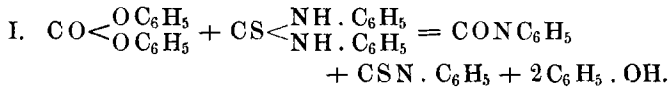
Was die Löslichkeitsverhältnisse des Körpers anbetrifft, so sind diese dieselben wie bei der Paraverbindung.

### Einwirkung von phenylirten Thioharnstoffen auf Diphenylcarbonat.

Diphenylcarbonat und Sulfocarbamilid wurden in molecularem Verhältnisse der Destillation unterworfen: es resultirte eine gelbliche,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 873.

scharf nach Cyanat und Senföl riechende Flüssigkeit. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystalle wurden durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt, ergaben aber keinen constanten Schmelzpunkt, indem sie wohl ein Gemenge von Phenylcarbaminsäurephenyläther und Phenylthiocarbaminsäurephenyläther repräsentiren. Die Trennung beider Körper ist uns nicht gelungen. Wir haben zwar versucht, direct aus Phenylsenföl und Phenol den entsprechenden Thioäther darzustellen, um denselben kennen zu lernen. Es scheint aber dabei die Esterbildung nicht so glatt zu verlaufen, indem auch hier negative Resultate erzielt wurden. Eine weitere Verfolgung dieser Einwirkung der Thioverbindungen haben wir aus theoretischen Gründen nicht weiter fortgesetzt. Es hätte nämlich folgender Vorgang stattfinden müssen:



Da nun beim Destilliren immer unzersetzte Componenten mit übergehen und die Umsetzung keine vollständige ist, so können in dem öligen Destillate möglicherweise folgende Körper vorhanden sein.

	Schmp.	Sdp.
Diphenylcarbonat . . . . .	78°	301°
Sulfocarbamilid . . . . .	144°	—
Phenylcyanat . . . . .	—	178°
Phenylsenföl . . . . .	—	222°
Phenol . . . . .	42°	183°
Phenylcarbaminsäurephenyläther . . .	126°	—
Phenylsulfocarbaminsäurephenyläther . .	—	—

Eine Trennung vorerwählter Körper würde grosse Schwierigkeiten bieten.

Das Ergebniss unserer Arbeit ist kurz zusammengefasst folgendes.

1. Die Einwirkung von Aminbasen auf Diphenylcarbonat, um Harnstoffe zu erhalten, geschieht schon bei gewöhnlichem Drucke durch einfaches Erhitzen der Substanzen.

2. Diphenylcarbonat verhält sich der Einwirkung der Halogene gegenüber sehr indifferent; nur Brom wirkt, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur, darauf ein unter Bildung eines Körpers von der Formel  $\text{CO}[\text{OC}_6\text{H}_4\text{Br}]_2$ .



3. Durch Einwirkung von Diphenylcarbonat auf den Para- und Orthoditolylharnstoff entstehen Para- und Orthoditolylocarbaminsäurephenyläther.

4. Die analoge Bildung der entsprechenden Thiocarbaminsäureäther scheiterte an der schwierigen Trennbarkeit der erhaltenen Producte.

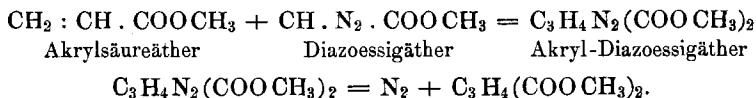
### 103. Eduard Buchner: Einwirkung von Diazoessigäther auf die Aether ungesättigter Säuren.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. März.)

#### IV. Akrylsäureäther und Diazoessigäther.

In der Absicht, eine neue Synthese einer Trimethyldicarbonsäure auszuführen, wurde die Einwirkung von Diazoessigäther auf Akrylsäureäther studirt. Wie bei den Versuchen mit Fumar- und mit Zimmtsäureäther<sup>1)</sup> bildet sich auch hier zunächst das gut krystallisirende Additionsproduct, welches den Stickstoff beim Erhitzen quantitativ abspaltet:



Durch Destilliren des Rückstandes erhält man ein farbloses Oel, welches, wie sich bei der Verseifung ergab, aus dem Gemenge der Methyläther zweier isomeren Säuren der Formel  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$  besteht. Die eine Säure vom Schmelzpunkt  $138^\circ$  konnte als Glutakonsäure, höchst wahrscheinlich identisch mit der von Conrad und Guthzeit<sup>2)</sup> dargestellten Säure dieses Namens, charakterisirt werden. Die andere Säure vom Schmelzpunkt  $175^\circ$  ist dagegen gemäss ihres Verhaltens gegen Permanganat und gegen Natriumamalgam als Trimethyldicarbonsäure aufzufassen. Trimethyldicarbonsäuren sind bisher zwei bekannt geworden, die 1,1-Dicarbonsäure (Fittig's sog. Vinylmalon- oder Vinakonsäure<sup>3)</sup>) von Perkin jun.<sup>4)</sup>, Schmelzpunkt  $140^\circ$ ,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2639.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 222, 254.

<sup>3)</sup> Fittig und Röder, Ann. Chem. Pharm. 227, 15.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVII, 54. Journ. of the Chem. Soc. XLVII, 810. LI, 849.