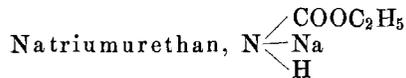


**450. Friedrich Kraft: Ueber Synthesen mit Natriumurethan.**

(Eingegangen am 15. August.)

Nicht in directem Zusammenhange mit der Frage nach dem asymmetrischen Stickstoffatom, wohl aber mit derjenigen nach stereochemisch isomeren Stickstoffverbindungen im Allgemeinen, stehen einige mit Urethan angestellte Versuche, welche bezweckten, gewissen stereochemisch isomeren Kohlenstoffverbindungen analoge, d. h. durch Ersatz von CH durch N aus denselben ableitbare, stereochemisch isomere Stickstoffverbindungen darzustellen.

Da indess ein positives Resultat auch hier bisher ausblieb, so sollen einfach nur die aufgefundenen Thatsachen mitgetheilt werden.



Nach einer mir mitgetheilten Beobachtung von Prof. Hantzsch löst sich Natrium sehr leicht in einer absolut ätherischen Lösung von Urethan auf. Hierbei bildet sich, wie zu vermuthen, eine Natriumverbindung von obiger Zusammensetzung. Zu ihrer Darstellung löst man Urethan in Aether und giebt die berechnete Menge fein granulirtes Natrium hinzu; sofort tritt lebhaftere Wasserstoffentwicklung ein, es schlägt sich ein amorpher weisser Körper nieder und in einigen Stunden ist der Process auch bei gewöhnlicher Temperatur vollständig beendet. Das mit Aether gewaschene und getrocknete Product ist eine hygroskopische, aber nicht allzu zerfliessliche Masse von alkalischer Reaction, die mit verdünnten Säuren sofort Urethan regenerirt.

Der Natriumgehalt wurde bestimmt als Natriumsulfat; es ergab sich:

Ber. für $\text{COOC}_2\text{H}_5\text{NHNa}$	Gefunden
Na 20.7	20.6 pCt.

**Natriumurethan und Jodmethyl.**

Die Ersetzung des Natriums durch Alkyle erfolgt ziemlich schwierig. Mit Jodmethyl reagirt die Natriumverbindung überhaupt erst beim Erhitzen des mit Aether verdünnten Gemisches im zugeschmolzenen Rohr auf  $110^\circ$ ; was so lange fortgesetzt wurde, bis eine Probe des Röhreninhaltes auf Zusatz von Wasser nur noch schwach alkalisch reagirte. Da das Methylurethan in Wasser nicht unlöslich ist, so wurde die ätherische Lösung einfach von dem gebildeten Jodnatrium abgesaugt. Bei der Fractionirung der getrockneten ätherischen Lösung sammelte sich die Hauptmenge des Destillates gegen  $170^\circ$  an. Dann stieg die Temperatur wieder und von  $180^\circ$  an ging

eine Partie über, die beim Abkühlen erstarrte und aus regenerirtem Urethan bestand.

Die niedriger siedende Fraction wurde nochmals destillirt und lieferte nun das reine Methylurethan vom Siedepunkt  $170^{\circ}$ , jedoch blos mit einer Ausbeute von ca. 30 pCt. der theoretischen Menge.

Die Reactionsfähigkeit dieser Natriumverbindung ist also in Vergleich mit derjenigen des Natriumformanilids oder auch des Natriumacetanilids sehr gering.

#### Natriumurethan und Chloressigsäureester,

welche eine Verbindung von der Formel  $\begin{array}{c} \text{NHCOOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$  liefern sollten,

reagirten noch weniger glatt. Nach der Digestion im Einschmelzrohr bei  $100^{\circ}$  war zwar in Menge Chlornatrium gebildet, allein der gesuchte Ester liess sich weder durch Krystallisation noch durch Destillation isoliren.

Nur mit Chlorkohlensäureäther und wahrscheinlich überhaupt mit allen Säurechloriden, erhält man günstigere Resultate.

#### Natriumurethan und Chlorkohlensäureester.

Imidodicarbonsäurediäthylester,  $\text{NH} < \begin{array}{l} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ .

Die Reaction zwischen diesen beiden Substanzen tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Man lässt zu dem direct dargestellten, noch in der ätherischen Suspension befindlichen, Natriumurethan die berechnete Menge Chlorkohlensäureester hinzuziessen, wobei die Flüssigkeit lebhaft aufsiehet. Nach einiger Zeit reagirt die feste Masse nicht mehr alkalisch, ist also vollständig in Chlornatrium umgewandelt worden.

Das Reactionsproduct wird hierauf mit so viel Wasser versetzt, dass sich das Kochsalz gerade löst, der Ester mit Aether extrahirt und die trockene ätherische Lösung fractionirt. Bei  $110^{\circ}$  begann die Flüssigkeit einen festen Körper auszuscheiden, dessen Menge sich mit zunehmender Temperatur vermehrte; trotzdem ging bei  $210-215^{\circ}$  eine ölige Flüssigkeit über, während die feste Substanz zurückblieb. Diese letztere löste sich in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer, reagirte sauer und besass alle Eigenschaften der Cyanursäure, deren Entstehung ja aus einem Amidoderivate der Kohlensäure unschwer zu begreifen ist.

Auch bei nochmaligem Fractioniren des Destillates trat Cyanursäure auf; der grösste Theil ging jedoch bei  $215^{\circ}$  unverändert über und erstarrte nach einigem Stehen zu einer Krystallmasse, welche sehr grosse Aehnlichkeit mit Urethan, sowohl hinsichtlich der Krystallform,

als auch hinsichtlich des Schmelzpunktes von  $50^{\circ}$  besitzt. Die Substanz unterscheidet sich aber ausser durch den um  $35^{\circ}$  höher liegenden Siedepunkt noch in folgenden Eigenschaften vom Urethan: beim Stehen im Exsiccator verflüchtigt sie sich nicht, in kaltem Wasser löst sie sich zwar nur wenig schwerer als Urethan, scheidet sich jedoch beim Abdampfen als schweres Oel wieder aus, ohne sich mit den Wasserdämpfen merklich zu verflüchtigen, während das Urethan unter gleichen Umständen nur theilweise zurückbleibt, dann aber erst nach völliger Entfernung des Wassers krystallisirt.

Eine Verbrennung ergab die dem gesuchten Imidodicarbonsäure-diäthylester entsprechenden Zahlen:

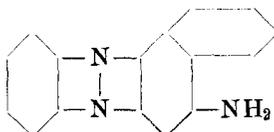
Ber. für NH	$\begin{matrix} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	Gefunden
C	44.7	44.3 pCt.
H	6.8	6.8 »

Zürich. Laboratorium des Prof. Hantzsch.

#### 451. Otto Fischer und Eduard Hepp: Oxydationsproducte von Orthodiaminen und Orthoamidophenolen. III.

(Eingegangen am 15. August.)

In unserer letzten Abhandlung über diesen Gegenstand (diese Berichte XXIII, 841) theilten wir Versuche mit über die Einwirkung von Amidoazokörpern auf *o*-Phenylendiamin. Speciell berichteten wir über die Synthese des  $\alpha$ -Amido- $\alpha$ -naphthophenazins (Eurhodin) aus Benzol-azo- $\alpha$ -naphtylamin und *o*-Phenylendiamin. Wir haben für diese Substanz die Constitutionsformel:



aufgestellt.

Im letzten Hefte dieser Berichte theilt nun Fr. Kehrman eine Synthese dieser Substanz sowie des entsprechenden Eurhodols aus *o*-Phenylendiamin und Oxynaphtochinon resp. Oxynaphtochinonimid mit. Kehrman hält es daher für möglich, dass in dem von uns zuerst erhaltenen Amidonaphtophenazin sowie dem analogen von