

## 235. A. Hantzsch: Zur Kenntniss des Urethans.

(Eingegangen am 2. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Bei meinen zahlreichen Versuchen, an Körpern von der Structurformel  $\begin{matrix} a \\ b \end{matrix} > C : N . R$  Stereoisomerie für den Fall nachzuweisen, dass R nicht nur OH oder NH. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, sondern auch ein beliebiges anderes Radical bedeutet, hatte ich mich bereits früher mit dem Urethan beschäftigt, um aus diesem die Condensationsproducte von der Structurformel  $\begin{matrix} a \\ b \end{matrix} > C : N . COOC_2H_5$  in dem oben angedeuteten Sinne auf Stereoisomerie zu prüfen. Diese Versuche haben zwar auch jetzt noch nicht das gewünschte Resultat ergeben, wohl aber einige mittheilenswerthe Beobachtungen zu Tage gefördert.

Urethan und Chloral. Bekanntlich liefert das Chloral, abweichend von den übrigen Fettaldehyden, welche mit Urethan Condensationsproducte von der Form  $\begin{matrix} R \\ H \end{matrix} > C < \begin{matrix} NH . COOC_2H_5 \\ NH . COOC_2H_5 \end{matrix}$  erzeugen, ein aus gleichen Molekülen der Componenten gebildetes Chloralurethan,  $\begin{matrix} CCl_3 \\ H \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ NH . COOC_2H_5 \end{matrix}$ , welches durch eine eigenthümliche, von Moscheles<sup>1)</sup> entdeckte Reaction, nämlich durch Behandlung seiner Alkalilösung mit Essigsäureanhydrid, in das Anhydroderivat,  $\begin{matrix} CCl_3 \\ H \end{matrix} > C : N . COOC_2H_5$  übergeführt wird.

Die Untersuchung dieses dem obigen Typus entsprechenden Körpers auf die Existenz von Stereoisomeren, ist mir von Hrn. Moscheles freundlichst überlassen worden, wofür demselben auch an dieser Stelle bestens gedankt sei. Beim Versuche, ob das Anhydrochloralurethan vielleicht in Gestalt einer alkalistabilen und säurestabilen Modification auftreten könnte, wurden zwar bisher nicht die gewünschten Isomeren erhalten, wohl aber ein eigenartiges Umwandlungsproduct des Anhydrochloralurethans. Versetzt man die alkoholische Lösung des letzteren mit der gleichmolecularen Menge von Natriumäthylat, und erwärmt gelinde, so scheidet sich alsbald Kochsalz ab; die Flüssigkeit wird neutral und lässt beim Verdünnen mit Wasser ein rasch erstarrendes Oel fallen. Diese aus Alkohol oder Aether umkrystallisirte Substanz entspricht der Formel C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>,

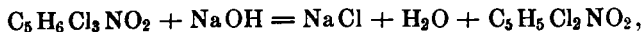
Analyse: Ber. für C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>.

Procente: C 32.8, N 7.7, Cl 39.0.

Gef. » » 32.1, » 7.7, » 38.7.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 1803.

sie ist also aus dem Anhydrochloralurethan durch Verlust von Chlorwasserstoff herzuleiten, entsprechend der Gleichung



und kann nicht anders als nach der folgenden Strukturformel constituirt sein:  $\text{CCl}_2 : \text{C} : \text{N} . \text{COOC}_2\text{H}_5$ .

Sie erinnert hiernach, auch hinsichtlich ihrer Bildung, an die aus den Condensationsproducten des Chlorals mit aromatischen Kohlenwasserstoffen,  $\text{CCl}_3 . \text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$ , erzeugten Verbindungen von der Formel  $\text{CCl}_2 : \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$ .

Dichloräthylenurethan, wie diese Verbindung in Ermangelung einer präciseren Bezeichnung genannt werde, bildet sternförmig gruppirte Nadelchen vom Schmelzpunkt 37°, ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, und riecht schon bei gewöhnlicher Temperatur eigenthümlich angenehm würzig nach Nelken. Ihre weitere Untersuchung, sowie die der analogen Anhydroderivate des Chlorals bleibt vorbehalten.

Urethan und Glyoxylsäure. Da die Glyoxylsäure wie das Chloral sich bekanntlich äusserst leicht hydratisirt, hätte man auch eine analoge Reaction derselben gegenüber Urethan, d. i. die Bildung eines Additionsproductes aus gleichen Molekülen und aus diesem die Bildung eines Anhydroderivates,  $\begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{H} \end{smallmatrix} > \text{C} : \text{N} . \text{COOC}_2\text{H}_5$  erwarten können, welches in seiner einen Configuration der Fumarsäure, in seiner anderen der Maleinsäure besonders ähnlich hätte sein müssen. Allein abweichend von Chloral liefert die Glyoxylsäure, gleichviel ob man die Componenten für sich erwärmt oder mit ein paar Tropfen Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, stets nur ein aus 2 Molekülen Urethan und 1 Molekül Säure gebildetes Condensationsproduct  $\text{COOH} . \text{CH}(\text{NH} . \text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ .

Dasselbe lässt sich aus heissem Wasser oder Alkohol umkristallisiren und bildet weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 156°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$ .

Procente: N 11.9.

Gef. » » 12.0.

Urethan und Trichloracetylcyanid. Das Trichloracetylcyanid, nach Claisen dargestellt, wurde deshalb gewählt, weil nach verschiedenen Erfahrungen bekanntlich negative Gruppen in der Nähe der Doppelbindung die Existenz der beiden Stereoisomeren begünstigen<sup>1)</sup>; jedoch scheiterten diese Versuche an der leichten, be-

<sup>1)</sup> Ein neues Beispiel hierfür dürfte in den durch die schönen Untersuchungen von Krückeberg (Journ. f. prakt. Chem. 47, 375 und 591, sowie 49, 321) bekannt gewordenen zwei Modificationen des »Benzolazocyan-

kannlich schon durch Wasser erfolgenden Zersetzung des Cyanids in Blausäure und Derivate der Trichloressigsäure; mit Urethan speciell entstand ein nicht krystallisirendes Oel; und nicht nur durch Anilin, sondern auch durch dessen Nitroderivate entstanden die entsprechenden Anilide der Trichloressigsäure; so z. B. aus Paranitranilin Trichloracet-*p*-nitranilid,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ , welches in glänzenden Säulen vom Schmelzpunkt  $142^0$  krystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: N 9.8.

Gef. » » 9.7.

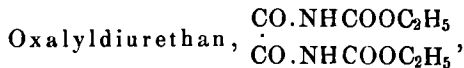
Urethan und aromatische Aldehyde wurden bisher nur durch Vermittelung von Säuren, und zwar zu Producten condensirt, welche ebenfalls aus 2 Molekülen Urethan und 1 Molekül Aldehyd zusammengesetzt sind. In der Erwartung, unter anderen Bedingungen vielleicht Condensationsproducte aus gleichen Molekülen, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{N} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  zu erhalten, versuchte ich die Condensation von Urethan mit Benzaldehyd vermittels Natriumäthylat. Dieselbe findet allerdings auch beim längeren Stehen bei gewöhnlicher Temperatur statt, führte indess ebenfalls nur zu dem bekannten, für meine Zwecke unbrauchbaren Benzyldiurethan,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:(\text{NHCOOC}_2\text{H}_5)_2$ .

Jedoch wurde bei dieser Gelegenheit auch die Condensation von Urethan mit Säureäthern durch Natriumäthylat, im Sinne der Gleichung

$$\text{R} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{N} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 = \text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{HOC}_2\text{H}_5$$

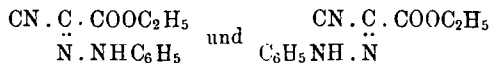
versucht. Dieselbe vollzieht sich zwar nicht bei den Fettsäureäthern, wohl aber beim Oxalsäureäther.

Die Lösung von 2 Molekülen Urethan in 1 Molekül Oxaläther erwärmt sich durch Zusatz von 2 Molekülen Natriumäthylat erheblich und erstarrt zu einem festen Kuchen; beim weiteren Zufügen von verdünnter Salzsäure hinterbleibt das



welches sich in heissem Wasser, Alkohol und Aether nur schwer löst. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt es bei  $170^0$ .

essigäthers,  $\text{CN} \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , vorliegen. Dieselben zeigen so sehr die typischen Eigenthümlichkeiten stereoisomerer Stickstoffverbindungen, dass man, allerdings im Gegensatze zu der Meinung des Autors, die Isomerie jedenfalls durch die Configurationsformeln



auszudrücken haben wird, und nicht durch eine der von ihm bevorzugten Strukturformeln.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{12}N_2O_6$ .

Procente: C 41.4, H 5.2, N 12.1.

Gef. » » 40.8, » 5.3, » 12.3.

Bemerkenswerth ist, dass der Oxalester, der einzig von allen Estern bereits mit freiem Hydroxylamin reagirt<sup>1)</sup>, ebenfalls allein mit Urethan condensirt werden kann.

Die Einwirkung von Brom auf Urethan bei Anwesenheit eines Alkalis bezweckte die Darstellung des am Stickstoff bromirten Urethans, des Dibromamidocarbonsäureäthers,  $COOC_2H_5 \cdot NBr_2$ , nach dem Vorgange A. W. Hofmann's, der auf ähnliche Weise zuerst Acetdibromamid gewonnen hat. Aus dieser Substanz hätten dann vielleicht Körper mit Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff erhalten werden können. Der erste Theil dieser Aufgabe konnte sehr leicht, der letztere aber wiederum nicht gelöst werden.

Versetzt man ein Gemisch von 1 Molekül Urethan mit 4 Atomen Brom unter Umschütteln allmählich mit Sodalösung, so zeigt sich das Ende der Reaction dadurch an, dass das anfangs aus der Lösung abgeschiedene, durch überschüssiges Brom dunkel gefärbte dicke Oel in eine gelbe, krystallinische Masse von sandiger Beschaffenheit verwandelt wird. Dieses Product ist nach dem Auswaschen mit Wasser, wobei es sich nur wenig löst, völlig rein, besteht jedoch nicht aus dem gesuchten Dibromid allein, sondern ist eine Doppelverbindung:

Dibromamidokohlensäureäther - Bromnatrium,



aus der sich das Natriumbromid nicht durch Waschen mit Wasser entfernen lässt. An Glührückstand ergab sich nach obiger Formel

Ber. Procente: Natr. = 9.4.

Gef. » » 9.6.

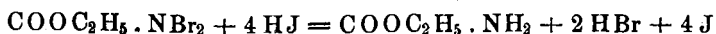
Zur Bestimmung des gesammten Broms wurde die Substanz mit verdünntem Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst, und aus der genau neutralisirten Lösung der nunmehr gebildete Bromwasserstoff mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Silbernitrat und Kaliumchromat als Indicator bestimmt. Freilich ist der Endpunkt nicht so scharf zu erkennen, als bei Abwesenheit der organischen Substanz.

Analyse: Ber. für  $(COOC_2H_5 \cdot Br_2)_4, NaBr$ .

Procente: Brom 64.7.

Gef. » » 65.1, 65.0, 65.01.

Schärfer lässt sich das nur an Stickstoff gebundene Brom der Doppelverbindung durch deren Zersetzen mit Jodkalium und verdünnter Salzsäure und Titration des hierbei nach der Gleichung



<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 801.

gebildeten freien Jods mit Thiosulfat ermitteln. Nur muss man, um nicht den Prozess durch Nebenreactionen zu beeinträchtigen, die fein zerriebenen Krystalle in einer Lösung von überschüssigem Jodkalium und Salzsäure (Essigsäure giebt nicht so scharfe Resultate) unter Umrühren möglichst rasch lösen.

So wurden, unter Umrechnung des wirksamen Broms auf Dibromamidoäther

berechnet für  $4 \text{ COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{NBr}_2, \text{NaBr}$ .

	Procente Dibromamidoäther:	90.5,
gef.	»	»
		88.7, 89.0.

Die Differenz von ca. 1 pCt. ist durch partielle Zersetzung des Körpers zu erklären; sie wird noch etwas grösser, wenn man Essigsäure statt Salzsäure verwendet; denn dieselbe Substanz ergab hierbei einen Gehalt von 87.7—87.9—88.0—88.1 pCt. Dibromid. Diese Nebenreactionen, die wohl auf einer oxydirenden Wirkung des an Stickstoff gebundenen Broms auf das Alkoholradical beruhen (s. unten), und daher die Menge des ausgeschiedenen Jods etwas vermindern, treten in verdünnter Lösung und beim Stehen derselben noch mehr in den Vordergrund. So gaben Proben derselben Substanz, welche die obigen Zahlen geliefert hatte, als sie erst völlig in Wasser gelöst und sodann mit Jodkalium und Essigsäure versetzt worden waren, durch Titration mit Thiosulfat je nach der Zeitdauer erst 84.8, sodann 81.5 und weiterhin 79.9 pCt. unverändertes Dibromid.

Dibromamidkohlen säureäther-Bromnatrium schmilzt unter Zersetzung gegen  $136^\circ$ , löst sich in reinem Wasser nur schwierig mit gelber Farbe auf, und zersetzt sich in diesem sowie in etwas feuchtem Zustande langsam von selbst, während die trockene Verbindung beliebig lange unverändert aufbewahrt werden kann. Sie wird nahezu in quantitativer Ausbeute erhalten; beispielsweise lieferten 8.9 g Urethan und 32 g Brom 24.4 g trockene Substanz.

Eine ganz analoge Doppelverbindung mit Bromkalium,  $4 \text{ COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{NBr}_2 + \text{KBr}$ , von denselben Eigenschaften entsteht, wenn man mit Pottasche statt mit Soda arbeitet (ber. KBr Procente: 10.8, gef. 10.9).

Chemisch zeigen diese Verbindungen völlig das Verhalten der an Stickstoff halogenisirten Körper und speciell das des Acetdibromamids<sup>1)</sup>. Sie werden durch Ammoniak und Ammoncarbonat explosionsartig zersetzt und reagiren auch sonst vielfach wie freies Brom. Die Lösung in Alkali enthält unterbromige Säure.

<sup>1)</sup> Auch Acetdibromamid,  $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NBr}_2$ , lässt sich bequemer und in besserer Ausbeute erhalten, wenn man die Mischung von Acetamid und Brom nicht nach A. W. v. Hofmann mit Alkalien, sondern mit concentrirten Lösungen von Alkalicarbonaten behandelt. Das Dibromamid scheidet sich alsdann sofort in fast reinem Zustande aus.

Schon durch kalten Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform u. s. w. zersetzen sich die Doppelverbindungen in ihre Componenten; es bleibt Alkalibromid zurück, und beim Verdunsten des Lösungsmittels der freie Dibromamidokohlensäureäther als ein gelbrothes, bisher nicht erstarrendes Oel von scharfem Geruch, welches sich in Wasser nicht löst, mit Wasserdämpfen unter partieller Zersetzung verflüchtigt wird und durch Schütteln mit Natrium- oder Kaliumbromid unter Rückbildung obiger Doppelverbindungen wieder erstarrt. Auch der freie Dibromamidoäther zersetzt sich mit trockenem Ammoniak in ätherischer Lösung nur in Urethan und Stickstoff.

Versuche, das Dibromamid oder dessen Doppelverbindungen durch Herausnahme des Broms in Azodicarbonsäureäther zu verwandeln, wurden vielfach angestellt. Besonders mit Natriumamalgam schienen sie anfangs erfolgreich zu sein. Ueberschichtet man die feste Doppelverbindung mit absolutem Aether, und fügt unter Schütteln vorsichtig Natriumamalgam hinzu, so entfärbt sich die anfangs rothe Aetherlösung, namentlich im Sonnenlichte, sehr rasch und bisweilen unter merklicher Erwärmung, die sich bis zum Sieden des Aethers steigern kann. Dem Anscheine nach verlief der Prozess unter glatter Herausnahme des Broms, in Wirklichkeit jedoch viel complicirter. Je nach der Menge des Amalgams, der Temperatur, Verdünnung u. a. entstehen verschiedene Producte: der Rückstand besteht meist aus pulverigem Bromnatrium, dem sich jedoch bisweilen gegen Ende der Reaction ein röthliches zähes Oel beimengt; die ätherische Lösung ist meist geruchlos, bisweilen jedoch riecht sie äusserst stechend und raucht dann an der Luft. Der beim Verdunsten hinterbleibende Rückstand wird beim Stehen langsam, rascher durch Zusatz von Wasser oder verdünnter Salzsäure fest. Dieses am besten durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser zu reinigende Product erwies sich als

Monobromäthylidendiurethan,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ .  
Dasselbe ähnelt dem bereits bekannten Monochlorderivat in hohem Grade; es bildet geruchlose, weisse Nadeln vom Schmp. 142—143° und ist nur in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{O}_4$ .

Procente: N 9.9.

Gef. » » 10.0.

Mit dieser Auffassung steht das Verhalten im Einklang. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird es in Urethan und Bromaldehyd gespalten, welch' letzterer sich durch seinen äusserst stechenden Geruch zu erkennen giebt.

Danach hat das Natriumamalgam überhaupt gar nicht gewirkt; das Dibromid hat vielmehr ähnlich wie freies Brom den zur Lösung

benutzten Aether in Bromaldehyd verwandelt. Dieses ist anfangs als solches vorhanden, condensirt sich aber durch den gleichzeitig gebildeten Bromwasserstoff sodann mit regenerirtem Urethan. In Uebereinstimmung mit dieser Auffassung steht der Umstand, dass Natrium oder Natriumamalgal auf eine Lösung des Dibromamids in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform überhaupt nicht einwirkt. — Auch der freie Dibromamidocarbonsäureäther zersetzt sich in feuchtem Zustand langsam in ähnlicher Weise, entwickelt Bromwasserstoff und liefert eine weisse, der obigen ähnliche Substanz vom Schmp.  $120^{\circ}$ , die jedenfalls Dibromäthylidendiurethan,  $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CH}(\text{NHCOO C}_2\text{H}_5)_2$ , ist. Auch das entsprechende Dichlorderivat schmilzt bei derselben Temperatur. — Auf eine genaue Verfolgung dieses Processes, der nunmehr erheblich an Interesse verloren hatte, wurde verzichtet.

Auch alle übrigen, zahlreich angestellten und sehr verschiedenartigen Versuche, das Dibromamid in irgend welche einfachen Umwandlungsproducte überzuführen, scheiterten vollkommen; insbesondere können die an Stickstoff gebundenen Bromatome ebenso wenig wie die des Acetdibromamids direct substituirt werden.

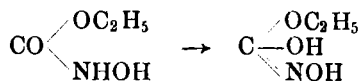
### 236. A. Hantzsch: Ueber Oxyurethan und einige Reactionen der Benzhydroxamsäure.

(Eingegangen am 2. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Nach meiner neulich erschienenen Mittheilung werden Fettsäureäther durch Hydroxylamin in alkalischer Lösung leicht und glatt in Hydroxamsäuren übergeführt. Dieser Reaction folgt auch der Kohlensäureäther; derselbe verwandelt sich hierdurch gemäss der Gleichung



in Oxy carbaminsäureäther oder Oxyurethan. Dieser Körper dürfte jedoch vielmehr in seiner begünstigten tautomeren Form als Oximidoätherkohlen säure beständig sein.



Die erwähnte Reaction vollzieht sich beim Kohlensäureäther schwieriger als bei den echten Fettsäureäthern. Kohlensäureäther wird beim Schütteln von 1 Molekül Hydroxylamin mit 2 Molekülen Natron in wässriger Lösung nur langsam und unter gleichzeitig erfolgender partieller Verseifung zu Carbonat gelöst. Immerhin ist in der wässrigen Lösung die Hydroxamsäure durch die