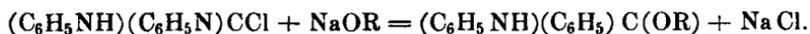


**127. Julius Stieglitz: Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat auf Carbodiphenylimid.**

[Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 25. März.)

In diesen Berichten (27, 926) habe ich, im Verein mit Dr. F. Lengfeld, die Darstellung von Alkylisoharnstoffen durch die Addition von Alkohol an Carbodiphenylimid bei 200° in geschlossenen Röhren erläutert. Jüngst haben wir<sup>1)</sup> eine zweite Methode zur Darstellung dieser Körper beschrieben, welche auf der Einwirkung des Hydrochlorids von Carbodiphenylimid auf Natriumäthylat, bei gewöhnlicher Temperatur, beruhte und folgendermaassen formulirt wurde:



Aus der Bildung des Isoharnstoffäthers wurde die gegebene Constitution für das Chlorid des Carbodiphenylimids gefolgert.

Der Vergleich der Imidoäther mit den Säureäthern legte nun den Gedanken nahe, dass wie die Carbonylgruppen (CO) der letzteren nach Claisen<sup>2)</sup> und Anderen mit Leichtigkeit Natriumalkoholate addiren und Derivate  $RC(O\text{Na})(OR)_2$  geben, so die entsprechende Carbimidgruppe (C:NR) der Imidoäther und verwandter Körper auch Natriumalkoholat aufzunehmen im Stande sein würde. Der Versuch wurde zunächst an einem der einfachsten Imide, an Carbodiphenylimid ausgeführt. Das Ergebniss bestätigte die Voraussetzung der Additionsfähigkeit von Natriumalkoholat an die Carbimidgruppe auf so schlagende Weise, dass dies sich als die beste Methode erwies, solche Alkylisoharnstoffe darzustellen.

Fügt man Carbodiphenylimid zu einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat, so giebt sich sofort das Eintreten einer Reaction durch eine starke Wärmeentwicklung kund. Zur Erzielung einer glatten Reaction muss gekühlt werden. Es wurde wie folgt verfahren: 17.8 g (1 Mol.) frisch dargestelltes Carbodiphenylimid (Sdp. 169° bei 12 mm Druck) in dem dreifachen Volumen absoluten Alkohols gelöst wurde durch einen Tropftrichter im Verlauf von 15 Minuten zu einer Lösung gegeben, welche aus 2.4 g Natrium (etwas mehr als 1 Atomgewicht) und 30 g absolutem Alkohol bereitet worden war und durch eine Kältemischung sorgfältig bei -5° gehalten wurde. Eine klare Lösung erfolgte. Bei Anwendung von weniger Alkohol scheidet sich eine amorphe Masse aus, vermuthlich das Natriumsalz des Aethylisocarbanilids. Die Lösung wurde über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann mit einem Strom feuchter Kohlensäure behandelt. Nach dem Eingiessen in etwa 1 L Wasser wurde der Strom

<sup>1)</sup> Americ. Chem. Journ. 17, 98.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 651 u. s. w.

noch wenige Minuten fortgesetzt, und dann wurde zwei Mal mit Aether ausgezogen. Die ätherischen Auszüge sind je fünf bis sechs Mal mit kleinen Mengen Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet worden. Das beim Abdestilliren des Aethers zurückgebliebene Oel wurde der Destillation im Vacuum unterworfen. Eine Spur Carbanilid ging über, das Thermometer stieg rasch auf  $180^{\circ}$  und das Ganze destillirte dann bis auf den letzten Tropfen bei  $180^{\circ}$  bis  $181^{\circ}$  bei 9 mm Druck. Es wurden 19.5 g Oel erhalten, welches eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit darstellte und sich vollständig frei von Carbodiphenylimid erwies.

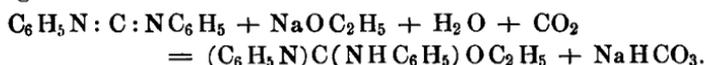
Für die Analyse wurde noch einmal destillirt; das Ganze siedete bei  $182^{\circ}$  bei 10 mm Druck.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{16}N_2O$ .

Procente: H 6.67, C 75.00, N 11.67.

Gef. » » 6.67, » 74.88, » 11.85.

Nach Zusammensetzung und Verhalten ist das Oel Aethylisocarb-anilid (Phenylimidocarbanilsäureäthylester) und es hat sich wie folgt gebildet:



Der Brechungsindex wurde mittels des Abbé'schen Refractometers bei  $20^{\circ}$  als 1.6028 gefunden. Die theoretische Ausbeute wäre 22 g gewesen; 19.5 g wurde erhalten, was bei den vielen Operationen einer quantitativen Reaction entspricht.

Bei dem äusserst glatten Verlauf der Reaction wird jetzt die Einwirkung von Natriumäthylat auf andere Imidokörper (und deren Hydrochloride), vor allem die Imidoäther und Amidine, ferner auf die Cyanamide und Säureamide untersucht. Hr. F. B. Dains hat auf meine Veranlassung bereits einige Alkylisobarnstoffe auf den angegebenen Wegen dargestellt und wird demnächst über ihr Verhalten berichten.

Es ist klar, dass der oben erwähnte Beweis der Constitution des Chlorids von Carbodiphenylimid hinfällig wird, da jetzt erwiesen ist, dass Natriumäthylat allein mit dem Carbodiphenylimid Aethylisocarb-anilid bildet. Versuche sind in Gang, den Beweis auf anderem, einwurfsfreiem Wege zu führen. Zum Schluss möge erwähnt sein, dass Phosphorpentachlorid mit Carbanilid dasselbe Chlorid ( $C_6H_5N$ ) ( $C_6H_5NH$ )CCl zu geben scheint, nach Schmelzpunkt und Verhalten zu urtheilen; es ist aber noch nicht ganz analysenrein erhalten worden. Das würde zu einem einfachen Wege führen, von Harnstoffen aus zu Alkylisobarnstoffen zu gelangen.