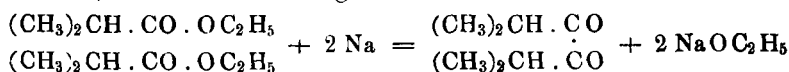


»Das Baryumsalz $(C_8H_{15}O_3)_2Ba + 3H_2O$ krystallisirt aus siedendem Wasser in kleinen prismatischen Nadeln«.

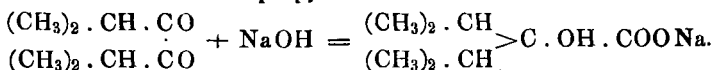
Nach Wohlbrück enthält das Baryumsalz 3, nach Hantzsch $4\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser.

Somit unterliegt es keinem Zweifel, dass es Hantzsch und Wohlbrück mit der Diisopropylloxalsäure zu thun hatten. Es ist schwer, sich das Entstehen einer solchen Säure bei der Einwirkung von Natrium auf Isobuttersäureester vorzustellen.

Indessen dürfen vielleicht folgende Betrachtungen als Ausgangspunkte einer wahrscheinlichen Erklärung dienen. Es ist nämlich möglich, dass das Natrium auf 2 Mol. des Isobuttersäureesters einwirkend, zunächst die Bildung eines Diketons veranlasst:



und dass das entstandene Diketon unter dem Einflusse von Alkali das Natronsalz der Diisopropylloxalsäure bildet:



Zu Gunsten einer solchen Auffassung spricht zunächst die Angabe Brüggenmann's, der die Reaction von Wohlbrück wiederholt hat, betreffend das Vorwalten der Ketone und Diketone in den Producten der Reaction. Uebrigens ist es eine längst bekannte Thatsache, dass die Diketone (freilich aber diejenigen der aromatischen Reihe) bei der Einwirkung von Alkalien α -Oxysäuren liefern. —

Kiew, 31. August 1895.

489. A. Hantzsch und L. Mai: Ueber Imidokohlensäureäther und die sogen. normalen Cyansäureäther.

(Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Diese bereits vor längerer Zeit ausgeführte Untersuchung stellt eine Fortsetzung unserer Arbeit über Phenylimidokohlensäureäther dar und hat in einem Punkte zu demselben Resultate geführt, zu welchem J. U. Nef¹⁾ in seiner inzwischen publicirten grossen Arbeit über die Cyanverbindungen gekommen ist; nämlich, dass die von Cloez²⁾ aus Chlorcyan und Natriumalkoholaten angeblich erhaltenen normalen Cyansäureäther oder Cyanätholine, $RO.C:N$, aus der Literatur zu streichen sind. Bei dieser Reaction entstehen in letzter Linie vor-

¹⁾ Ann. d. Chem. 287, 310.

²⁾ Compt. rend. 44, 482; Ann. d. Chem. 102, 355.

wiegend Imidokohlensäureäther, $(RO)_2C:NH$, welche als Additionsproducte von Alkoholen an die Cyansäureäther aufgefasst werden können, und untergeordnet kleine Mengen von normalen Cyanursäureäthern. Mit Rücksicht auf die Nef'sche Publication können wir unsere Arbeit, namentlich auch hinsichtlich der Kritik der Angaben von Cloez, Gal¹⁾ Hofmann und Olshausen²⁾, Mulder und Ponomaref³⁾, jetzt kurz fassen, und uns im Wesentlichen darauf beschränken, über unsere z. Th. abweichenden Versuchsbedingungen sowie über die Imidokohlensäureäther selbst einige ergänzende Mittheilungen zu machen, worauf zum Schluss noch einiges über die polymeren Isocyanate angeführt werden möge.

Als Ausgangspunkt der Untersuchung sollte vor mehr als Jahresfrist aus einem nicht näher anzugebenden Grunde der normale Cyansäurephenylester, $C_6H_5O.C:N$, gewählt werden, den wir aus Bromcyan und Natriumphenolat unter Abänderung der Versuchsbedingungen von Hofmann und Olshausen darstellen wollten. Hierbei entsteht jedoch stets statt dessen in erster Linie Imidokohlensäurephenyläther, $(C_6H_5O)_2C:NH$, welcher ebenfalls wohl als Additionsproduct von Phenol an das normale Phenylcyanat gebildet sein dürfte. Der Imidoäther zersetzt sich allerdings ziemlich leicht, und zwar unter Wiederabspaltung von Phenol, liefert alsdann aber normales Phenylcyanurat; der normale Cyansäurephenyläther ist also auch auf diese Weise nicht fassbar; er polymerisirt sich spontan.

Die Nichtexistenz des aromatischen normalen Cyansäureäthers erregte nunmehr unser Misstrauen gegen die Natur der angeblichen fetten Cyansäureäther, und hat uns in Bestätigung unserer Vermuthung zu demselben Resultate geführt, wie Nef; zudem gelang es uns durch Ermittlung einer quantitativen Bestimmung der fetten Imidokohlensäureäther, in dem Reactionsproduct zwischen Chlor- und Bromcyan und Natriumalkoholaten unter allen möglichen Versuchsbedingungen bis zu 92 pCt. Imidokohlensäureäther nachzuweisen, wobei die fehlenden Procente wohl auf unvermeidliche Verluste, theils auch auf Bildung von etwas Cyanursäureäther zurückzuführen sind; das sogen. Cyanätholin konnte nie beobachtet werden, die angeblichen normalen Cyansäureäther werden also wohl unreine Gemische von Imidokohlensäureäthern und Cyanursäureäthern in wechselndem Verhältniss gewesen sein. Nach Nef's Ansicht bildet sich übrigens aus Chlorcyan nicht durch Substitution des Chlors durch OC_2H_5 der normale Cyansäureäther, sondern durch die Addition von Alkohol an Chlorcyan ein allerdings noch nicht aufgefundenes Zwischenproduct, $Cl.C(NH)OC_2H_5$; erst aus diesem soll der Imidoäther hervorgehen.

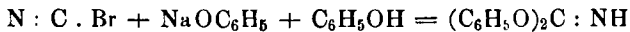
¹⁾ Ann. d. Chem. 137, 127.

²⁾ Diese Berichte 3, 371.

³⁾ Diese Berichte 15, 515.

Die Einwirkung von Bromcyan auf Natriumphenolat hat Nef in wässrig-alkalischer Lösung ausgeführt¹⁾; wir arbeiteten in der Hoffnung, normalen Cyansäurephenylester zu gewinnen, wenigstens anfangs unter möglichstem Ausschuss von Wasser und Alkohol; allein hierbei wurde stets, auch bei Abwesenheit von freiem Phenol, nicht Phenylcyanätholin, sondern

Imidokohlensäurephenylester, $(C_6H_5O)_2C:NH$,
bezw. Cyanursäureäther erhalten. Der Imidoäther entsteht am glattesten, wenn man gemäss der Gleichung:



ausser Phenolnatrium auch gleichzeitig 1 Mol. freies Phenol mit der entsprechenden Menge Bromcyan in Reaction bringt. Während sich reines Phenolnatrium in absolutem Aether kaum löst, ist es bei Anwesenheit eines zweiten Moleküls Phenol darin löslich. Die Lösung, welche man aus 1 Atom Natrium und 2 Mol. Phenol in Aether erhält, wird zur Darstellung des Imidoäthers unter guter Kühlung mit Bromcyan versetzt, wobei sofort die Abscheidung des pulverigen Bromnatriums beginnt. Nach 1—2 stündigem Stehen wird die ätherische Lösung durch Waschen mit Wasser und verdünnter Natronlauge gereinigt, alsdann getrocknet und im Vacuumexsiccator verdunstet, wobei man den Imidokohlensäurephenylester als feste, steinharte, weisse Masse vom Schmelzpunkt 54° erhält. Wie auch Nef angiebt, kann man den Imidoäther am besten mittels Ligroin reinigen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}O_2N$.

Procente: C 73.2, H 5.2, N 6.6.

Gef. » » 73.05, 73.3, » 5.4, 5.3, » 6.8, 6.7.

Die Bestimmung des Molekulargewichts, auf kryoskopischem Wege mit der Benzollösung ausgeführt, ergab

215, 222; berechnet 213.

Nef führt bereits an, dass der Imidoäther beim Erhitzen in Cyanursäureäther und Phenol zerfällt. Wir beobachteten dieselbe Zersetzung merkwürdigerweise schon bei gewöhnlicher Temperatur bei dem nach obiger Vorschrift dargestellten Imidoäther, wengleich nur langsam. Derselbe bildet, wie schon erwähnt, eine harte, feste Masse von schwach aromatischem Geruche, wird aber, wie sehr oft constatirt wurde, beim mehrtägigem Stehen im Schwefelsäureexsiccator allmählich weich und butterartig und verwandelt sich in ein Gemenge von Phenol und Cyanursäureäther. Dabei schmilzt die Substanz nach und nach niedriger, aber immer nur zu einer trüben Masse.

Bei etwa 10stündigem Erwärmen der Ligroinlösung am Rückflusskühler, d. i. auf 70° , konnte völliger Zerfall in Phenol und Cyanur-

¹⁾ Ann. d. Chem. 287, 319.

säureäther constatirt werden; dabei entsteht also nie normaler Cyansäureäther, sondern immer dessen Polymerisationsproduct, der normale Cyanursäureäther.

Den normalen Cyansäureäther erhält man aus Bromcyan und Natriumphenolat bei Abwesenheit von freiem Phenol ebenfalls nicht; obgleich alsdann viel Bromcyan unverbraucht bleibt, entsteht immer Imidoäther oder dessen Zersetzungsproduct, der Cyanursäureäther.

Weil sich *p*-Bromphenolnatrium im Gegensatz zu Phenolnatrium auch bei Abwesenheit von freiem Phenol in Aether löst, wurde auch die Einwirkung von Bromcyan auf Natrium-*p*-bromphenolat untersucht. Die Reaction bleibt hier ebenso wenig bei der Bildung des normalen Cyansäureäthers stehen¹⁾, es entsteht vielmehr der Imidokohlensäure-*p*-bromphenylester, $(C_6H_4BrO)_2C:NH$, vom Schmelzpunkt 129°. Er bildet sich am glattesten bei Anwendung von 2 Mol. *p*-Bromphenol auf 1 Mol. Bromcyan. Der *p*-Bromphenyläther ist schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol und lässt sich vortheilhaft aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisiren.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9O_2NBr_2$.

Procente: Br 43.1.

Gef. » » 42.9.

Das Molekulargewicht wurde nach der Siedemethode mittels der absolut alkoholischen Lösung bestimmt:

Berechnet 371, gefunden 361.

Bemerkenswerther Weise ist der bromirte Ester viel beständiger als der einfache; selbst nach mehrmonatlichem Aufbewahren zeigt er sich noch unverändert. Vielleicht lässt sich diese Differenz darauf zurückführen, dass unserem bromfreien Ester Spuren einer contactartig wirkenden Verunreinigung hartnäckig angehaftet haben.

Zu der von Sandmeyer und Nef hervorgehobenen leichten Spaltung der Imidokohlensäureäther durch wässrige Säuren in Carbonat und Ammoniak sei bemerkt, dass trockener Chlorwasserstoff aus der ätherischen Lösung ein allerdings zersetzliches Chlorhydrat ausfällt, welches sich für einen Augenblick in Wasser löst, um alsdann Phenylcarbonat abzuscheiden²⁾.

Die fetten Imidokohlensäureäther fanden auch wir sehr beständig, namentlich ist der Imidokohlensäureäthylester viel bestän-

¹⁾ Nach Nef's Ansicht, die wir theilen, ist die Entstehung von Imidoäther hier nur durch Anwesenheit kleiner Mengen Wasser oder durch die Einwirkung des Wassers bei der Isolirung zu erklären.

²⁾ In unserer ersten Mittheilung über Phenylimidokohlensäurephenyläther haben wir als neu erwähnt, dass das sogenannte Isotriphenylguanidin mit gewöhnlichem *s*-Triphenylguanidin identisch ist, jedoch zu unserem Bedauern übersehen, dass Nef dieselbe Beobachtung bereits Ann. d. Chem. 270, 282 veröffentlicht hat.

diger als der Phenylester. Während sich letzterer bereits bei 70° langsam zersetzt, wird der Aethylester erst durch mehrstündiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 200° in Alkohol und Cyanursäureäther gespalten.

Der reine, vollkommen trockene Imidokohlensäureäthylester lässt sich über Baryumoxyd unzersetzt destilliren, er siedet bei 141° (744 mm Barometerstand, Thermometer ganz im Dampf). Nef giebt den Siedepunkt zu 138—140° bei gewöhnlichem Luftdruck an.

Der Imidoäther lässt sich durch Titration quantitativ bestimmen, indem man ihn in überschüssiger $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure löst und den Ueberschuss derselben zurücktitrirt.

Analyse: 0.1643 g Imidoäther, aufgelöst in 25 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure, verbrauchten 14.0 ccm, berechnet 14.04 ccm, also 99.7 pCt. der Theorie.

Als qualitativer Nachweis des Imidoäthers empfiehlt sich die Ueberführung in Bromimidoäther. Selbst verdünnte wässrige Lösungen des Imidoäthers geben mit einer Lösung von Brom in Alkali einen Niederschlag von

Bromimidokohlensäureäther, $(C_2H_5O)_2C:N.Br$.

Derselbe wurde schon von Seliwanow ¹⁾ aus Bromylacetamid und Imidokohlensäureäther ohne nähere Angabe seiner Eigenschaften erhalten. In Aether leicht löslich, krystallisirt er daraus in schönen prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 43°, welche sich jedoch nicht sehr beständig zeigen. Die Analyse wurde durch Titration des mit Jodkalium und Essigsäure frei werdenden Jodes ausgeführt.

Analyse: 0.1963 g Bromimidoäther verbrauchten 19.9 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalthiosulfatlösung, berechnet 20.03 ccm; demnach ergab die Titration 99.3 pCt. der Theorie.

Die Einwirkung von Bromcyan auf Natriumäthylat wurde in der verschiedensten Weise ausgeführt, theils nach den Angaben von Cloez, bezw. Hofmann und Olshausen, theils unter Ausschluss von Wasser in ätherisch alkoholischer Lösung und unter Vermeidung eines Ueberschusses von Natriumäthylat. Während Nef den Imidoäther als solchen abschied, destillirte und wegen der hierbei unvermeidlichen Verluste etwa 70—80 pCt. reines Product erhielt, constatirten wir zunächst qualitativ durch Ueberführung in den Bromimidoäther, dass von vornherein Imidoäther vorlag und bestimmten ihn sodann annähernd quantitativ folgendermaassen:

Wir schüttelten das in ätherischer Lösung enthaltene Reactionsproduct aus bekannten Mengen Bromcyan und Natriumäthylat direct mit einer bestimmten Menge Normalsalzsäure und titrirten den Ueberschuss derselben zurück.

¹⁾ Diese Berichte 26, 425.

Es wurden so fast 92 pCt. der Theorie an Imidoäther nachgewiesen; also können erhebliche Mengen anderer Substanzen, so namentlich auch Aethylcyanurat geschweige denn Aethylcyanat, überhaupt nicht gebildet worden sein.

In der verdünnt salzsauren Lösung hält sich der Imidoäther bei niederer Temperatur einige Zeit, so dass wir ihn auch noch in der titrirten Lösung als Bromimidoäther abscheiden konnten.

Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich indess beim Stehen der salzsauren Lösung des Imidoäthers bald öligere Kohlensäureäther und Chlorammonium. Die merkwürdigen Salze, welche Cloez aus sogen. Cyanätholin mit Säuren erhielt, dürften wohl im Wesentlichen aus Ammoniumsalzen bestanden haben.

Die Einwirkung von Bromcyan auf Natriummethylat verläuft, ähnlich modificirt, zwar im Allgemeinen ganz analog wie bei Natriumäthylat, liefert aber doch gleichzeitig neben dem Imidoäther auch Cyanursäuremethyläther, der häufig bereits direct krystallisirte.

Es scheint bei höherer Temperatur mehr Cyanursäureäther, bei niederer Temperatur mehr Imidoäther zu entstehen, entsprechend der Angabe von Nef, dass auch in der Aethylreihe bei höherer Temperatur Aethylcyanurat auftritt.

Auch hier ist also nur der triplirte Aether, nie der monomolekulare Cyansäureäther nachweisbar. Immerhin wurden bei der quantitativen Bestimmung bis zu 70 pCt. Imidoäther durch Titration bestimmt; der Rest war reines Cyanurat vom Schmp. 132°.

Chlorcyan, mit welchem Cloez vorwiegend gearbeitet hatte, reagirt ebenso wie Bromcyan; so entstanden in der Aethylreihe ebenfalls 90 pCt. der Theorie an Imidoäther.

Zur Darstellung des nöthigen Chlorcyans wurde, in Anlehnung an die Vorschrift von Scholl zur Darstellung von Bromcyan, bei 0° gesättigtes Chlorwasser vorsichtig unter Kühlung mit Cyankalium versetzt, bis alles Chlor verbraucht war, was man am Verschwinden der gelben Farbe erkennt. Die Lösung sättigten wir alsdann nochmals mit Chlor bis zum Krystallisiren von Chlorhydrat und versetzten hierauf wieder mit Cyankalium. Ueberschüssiges Cyankalium ist zu vermeiden, denn dasselbe zerstört das gebildete Chlorcyan unter Braunfärbung, weshalb man auch durch Einleiten von Chlor in Cyankaliumlösung selbst bei guter Kühlung kein Chlorcyan isoliren kann. Aus der wässrigen Lösung wird das Chlorcyan durch Erhitzen im Wasserbad ausgetrieben und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium verdichtet, wobei z. B. aus 1—1½ L Flüssigkeit etwa 20 g Chlorcyan gewonnen werden.

Wie schon Nef mittheilte, polymerisirt sich reines Chlorcyan nicht, sondern erst bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff zu Cyanurchlorid.

25 g Chlorcyan wurden mit 5 ccm bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigtem Aether unter guter Kühlung versetzt und eingeschmolzen. Nachdem sich die Masse auf Zimmertemperatur erwärmt hatte, trat starke Wärmeentwicklung auf, welche ca. 12 Stunden anhielt; alsdann war alles Chlorcyan in Cyanurchlorid umgewandelt.

Im Anschluss an diese Versuche über normale Cyanverbindungen seien noch einige Beobachtungen über die polymeren Isocyanensäureäther der Phenylreihe erwähnt.

Wir liessen Phenylisocyanat mit Natriumphenolaten reagieren in der Absicht, auf diese Weise ein Additionsproduct beider zu erhalten. In der That wirkt sowohl Natriumphenolat als auch Natrium-*p*-bromphenolat in ätherischer Suspension bezw. Lösung auf Phenylisocyanat unter starker Wärmeentwicklung ein; aber in beiden Fällen entsteht dasselbe Reactionsproduct; die Natriumphenolate hatten nur als Contactsubstanzen gewirkt, und zwar in ähnlicher Weise wie Kaliumacetat¹⁾ Phenylisocyanat in das Cyanurat umgewandelt. Das gebildete Product war zufolge seines Schmelzpunkts 275° Isocyanursäuretriphenylester.

Von diesem trimolekularen Ester ist bekanntlich merkwürdiger Weise das Polymerisationsproduct, welches Hofmann²⁾ aus Phenylisocyanat und Triäthylphosphin erhielt, verschieden, und durch sein chemisches Verhalten als dimolekulares Phenylisocyanat charakterisirt. Da jedoch möglicherweise die Verschiedenheit der beiden Polymerisationsproducte des Phenylisocyanats auch auf Stickstoffisomerie nach Ladenburg³⁾ hätte zurückgeführt werden können, bestimmten wir die Molekulargewichte beider nach Raoult. Hiernach ist aber in der That die erste Substanz trimolekular, die zweite dimolekular.

Das dimolekulare Product wurde durch Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt und in dieser Lösung ebenso wie das Triphenylcyanurat untersucht.

Die Chloroformlösung des dimolekularen Phenylisocyanats ergab nach der Siedemethode das Molekulargewicht:

I. 229.9 II. 250.1; berechnet 238.

Das Molekulargewicht von Triphenylcyanurat ergab nach derselben Methode:

324.2, berechnet 357.

¹⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte 18, 765.

²⁾ Ann. d. Chem. 1, 57.

³⁾ Monatsber. der Berl. Academie 1892.