

Man kann diese Reaction zur Darstellung der sonst schwer zu erhaltenden Methylphosphinsäure benutzen.

Die *O*-Phosphine verbinden sich nicht allein mit Jodmethyl, sondern noch leichter mit Chlor, mit Sauerstoff und Schwefel, wie dies z. B. Anschütz und Emery<sup>1)</sup> bei der Phenolverbindung gezeigt haben. In ähnlicher Weise verhalten sich auch die übrigen *O*-Phosphine, z. B. das des Pseudocumenols. Besonders leicht addirt das schon oben erwähnte *O*-Phosphin des *p*-Chlorphenols. Dieses verbindet sich auch bei 24-stündigem Erhitzen mit Selen zu einem aus Alkohol leicht krystallisirenden Selenid,  $(C_6H_4ClO)_3PSe$ .

Ber. Se 17.35. Gef. Se 17.05.

Dasselbe bildet sehr beständige, glänzende, rein weisse Nadeln, die bei 88° schmelzen.

Die *O*-Phosphine verhalten sich also, ebenso wie die *N*-Phosphine, ganz analog den früher allein bekannten *C*-Phosphinen.

Rostock, April 1898.

**177. J. H. Ransom: Ueber die Reduction von Aethyl-*o*-Nitrophenylcarbonat und über *o*-Oxyphenylurethan.**

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

(Eingegangen am 25. April.)

Wird Aethyl-*o*-Nitrophenylcarbonat nach den Angaben Bender's<sup>2)</sup> durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure reducirt, so scheiden sich aus der verdünnten sauren Lösung weisse Krystalle (Schmp. 95° nach Bender) aus, deren Zusammensetzung der Formel

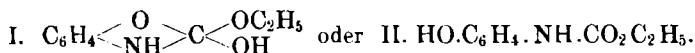


entsprechend gefunden wurde. Bender legte dann auch der Verbindung diese Constitution bei, und sie hat sich als solche in der Literatur eingebürgert, trotz des auffallenden Mangels an Basicität. Dieser Mangel bei einer so einfachen Aminoverbindung führte Hr.

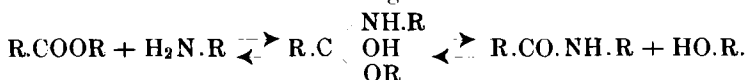
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **239**, 312.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **19**, 2268.

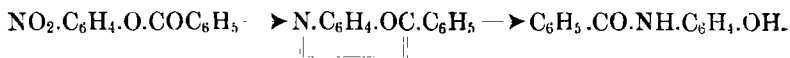
Professor Stieglitz<sup>1)</sup> unlängst zu der Vermuthung, dass die Verbindung wohl die angegebene Zusammensetzung, aber, infolge molekularer Umlagerung, eine andere Constitution besitzen möchte, nämlich



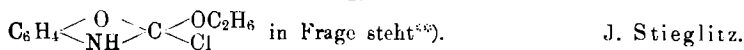
Bei dem bekanntlich leichten Ringschluss bei den Acylderivaten der *o*-Aminophenole u. dgl. könnte I. wohl leicht aus *o*-Aminophenolcarbonat entstehen. Eine Untersuchung dieser Frage schien um so verlockender, als sich hier vielleicht bei der Stabilität mancher Ringkörper eine Art von Verbindung endlich fassen liesse, welche bei vielen Umsetzungen als Zwischenproduct vermuthet worden ist. Das ist z. B. der Fall bei der Bildung von Säureamiden aus Säureestern und Aminen und bei der Umkehrung dieser Reaction:



In der That verliert auch Bender's Verbindung ein Molekül Alkohol leicht unter Bildung von Carbonylaminophenol. II dagegen würde durch eine Wanderung der Acylgruppe von dem negativen Sauerstoffatom zu der basischen Aminogruppe zu Stande kommen, eine Wanderung, welche von Böttcher<sup>2)</sup> bei der Reduction von Benzoyl *o*-Nitrophenol beobachtet worden ist. Dabei wurde Benzenylaminophenol als Zwischenproduct erhalten, welches erst bei der Verseifung durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure *o*-Oxybenzoylaminophenol lieferte:



<sup>1)</sup> Anmerkung. Meine Aufmerksamkeit wurde auf diesen Fall gelenkt gelegentlich einer Untersuchung mit Hrn. H. N. Mc. Coy\*) über gewisse Derivate von Carbonylaminophenol. Die gegenwärtige Arbeit wurde hauptsächlich angeregt durch die Hoffnung, eine Verbindung mit obiger Constitution I in die Hände zu bekommen und untersuchen zu können. Dieselbe hätte ausser dem im Text hervorgehobenen Interesse eine für meine Untersuchungen besonders wichtige Beziehung zu dem chlorwasserstoffsäuren Salz von Aethoxymethenyl-*o*-aminophenol,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{C}.\text{O.C}_2\text{H}_5$ , für welches die Constitution



\*) Diese Berichte 30, 1691, Anmerkung, und eine demnächst erscheinende Abhandlung in Amer. Chem. Journ.

\*\*\*) Lengfeld und Stieglitz, Amer. Chem. Journ. 16, 76 und 17, 98; Mc. Coy, loc. cit. Vergl. die bald erscheinenden Abhandlungen von Stieglitz, Mc. Coy und Dains.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 630.

In einem etwas ähnlichen Fall hat Widman<sup>1)</sup> gefunden, dass *o*-Aminobenzylacetanilid,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COCH}_3$ , sich in saurer Lösung sehr langsam umlagert in *o*-Acetaminobenzylanilin,  $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Gewisse Thatsachen waren also bekannt, welche mit einer solchen Umlagerung bei der Reduction von *o*-Nitrophenyläthylcarbonat in Widerspruch standen. Bender hat z. B. aus seinem angeblichen Aminophenyläthylcarbonat ein Acetylderivat erhalten, welches entsprechend der Constitution eines Acetaminophenyläthylcarbonats,  $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , beim Erhitzen Alkohol und Acetylcarbonylaminophenol,  $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCO}$ , lieferte. Diese Reaction steht offenbar in besserem Einklang mit Bender's Auffassung, als mit der isomeren Constitution des Acetats (nach II.),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3$ , analog Böttcher's Resultaten.

Schliesslich hatte Groevnik<sup>2)</sup> aus *o*-Aminophenol und Chlorkohlensäureäthylester Oxyphenylurethan (II) bereits dargestellt, welches seiner Constitution,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , entsprechend unlöslich in Säuren, aber leicht löslich in Alkalien gefunden wurde. Groevnik's Oxyphenylurethan schmilzt etwa bei 85°, und Bender giebt den Schmelzpunkt seiner Verbindung zu 95° an.

Die experimentelle Untersuchung der hier aufgeworfenen Fragen habe ich auf Anregung und unter der Leitung von Hrn. Prof. Stieglitz unternommen. Es zeigte sich alsbald, dass Bender's vermeintliches *o*-Aminophenyläthylcarbonat wirklich identisch ist mit Groevnik's *o*-Oxyphenylurethan. Wie dieses, ist die nach Bender's Angaben dargestellte Verbindung nicht nur keine Base, sondern sie löst sich auch leicht in Alkalien — sie hat daher jedenfalls nicht die ihr beigelegte Constitution, sondern muss durch Umlagerung in eine Verbindung von der Formel I oder II übergegangen sein. Nach sorgfältiger Reinigung von öfters dargestellten Präparaten habe ich den Schmelzpunkt beider Verbindungen immer bei 85° gefunden<sup>3)</sup>, und der Schmelzpunkt änderte sich nicht durch Vermischen der beiden Körper. Aussehen, Löslichkeit u. s. w. bestätigen die Identität, und schliesslich geben beide in alkalischer Lösung identische Benzoate.

Bei der Reduction von *o*-Nitrophenyläthylcarbonat entsteht unzweifelhaft zuerst *o*-Aminophenyläthylcarbonat; denn die saure Lösung bleibt öfters längere Zeit klar, und die Abscheidung der bei 85° schmelzenden Verbindung ist zuweilen erst nach ein bis zwei Tagen

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 47, 354.

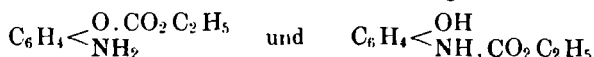
<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. 25, 177.

<sup>3)</sup> Der von Bender so viel höher angegebene Schmelzpunkt rührt sehr wahrscheinlich von einem fehlerhaften Thermometer her. (Vergl. diese Berichte 19, 2951.)

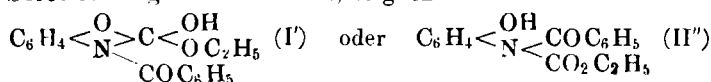
beendigt: es müsste daher in der sauren Lösung eine Umlagerung nach



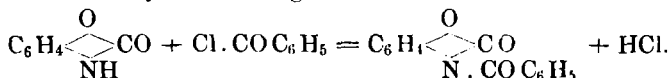
stattfinden<sup>1)</sup>, wenn Groevnik's Oxyphenylurethan wirklich die seiner Zeit selbstverständliche und jetzt vielleicht wahrscheinliche Constitution hätte. Es ist aber klar, dass bei der Darstellung von zwei Gebilden



auch ein und derselbe Körper hervorgehen würde, wenn bei beiden die so oft beobachtete Neigung zur Ringbildung sich geltend machen würde — aus beiden erhielte man dann das Ringderivat I als die stabile bekannte Form. In der That steht das Verhalten der Verbindung nach den bis jetzt ausgeführten Versuchen in besserem Einklang mit dieser Ringsformel (I), als mit der anderen Auffassung (II). Die Versuche, zwischen I und II durch Alkylierung zu entscheiden, sind bei der Langsamkeit der Reaction an der geringen Beständigkeit der Verbindung gescheitert. Aber durch Acylierung, welche schnell und glatt verläuft, ist folgendes bemerkenswerthe Resultat erhalten worden: aus alkalischer Lösung wird ein Benzoylderivat (Schmp. 75.5°) mittels Benzoylchlorid ausgefällt, welches nicht die Constitution  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  (II') hat, sondern die Benzoylgruppe an Stickstoff gebunden enthält, folglich



sein muss. Beim Erhitzen zerfällt es recht glatt in Alkohol und Benzoylcarbonylaminophenol<sup>2)</sup>, welches ich auch aus Carbonylaminophenol mit Benzoylchlorid dargestellt habe:

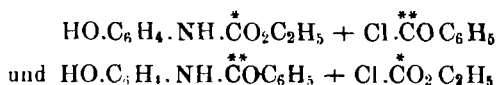


II' könnte Benzoylcarbonylaminophenol nur durch sehr unwahrscheinliche Reactionen liefern, während dessen Bildung nach I' und II''

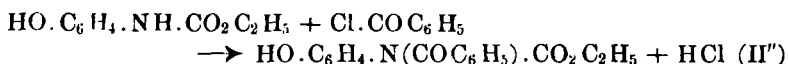
<sup>1)</sup> Die »Umlagerung« würde dann selbstverständlich unter vorhergehendem Ringschluss stattfinden, entweder zu  $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5$  (I), oder nach Böttcher's Resultaten (loc. cit.) zu  $\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{O}_2\text{CH}_3$ . In dem vorliegenden Fall findet die Umlagerung viel leichter und glatter statt, als bei Böttcher's *o*-Nitrophenylbenzoat, und die Bildung von Aethoxymethenylaminophenol als Zwischenproduct ist bis jetzt nicht von mir beobachtet worden: I wäre dann in diesem Fall das wahrscheinlichere Zwischenproduct.

<sup>2)</sup> Aehnlich verhält sich Bender's sogenanntes »Acetaminophenyläthylcarbonat«. Es muss eine entsprechende Constitution (I') haben.

gleich selbstverständlich erscheint. Ferner erhält man dasselbe Benzoyloxyphenylurethan (Schmp. 75—76°), wenn man Benzoyl-*o*-aminophenol,  $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{NH.COC}_6\text{H}_5$  (aus *o*-Aminophenol und Benzoylchlorid, löslich in Alkalien, unlöslich in Säuren), in alkalischer Lösung mit Chlorkohlensäureäthylester schüttelt. Die beiden Reactionen



liefern identische Producte: beide Acylkohlenstoffatome C\* und C\*\* müssen folglich an Stickstoff gebunden sein. Das benzoylirte Oxyphenylurethan muss daher I' oder II'' sein. Es ist aber unlöslich in Alkalien und zeigt durchaus keine Eigenschaften eines Phenols: demnach wäre II'' zu verwerfen und I' die richtige Constitution des Benzoyloxyphenylurethans. Zudem wäre die Acylierung



unter den eingehaltenen Bedingungen etwas sehr Ungewöhnliches; Phenylurethan,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , und *o*-Methoxyphenylurethan,  $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{NH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , konnte ich unter gleichen Bedingungen mit Benzoylchlorid nicht in Reaction bringen. Verbindungen, wie Aethenyl-*o*-phenylendiamin<sup>1)</sup>,  $\text{NH.C}_6\text{H}_4.\text{N}=\text{C}.\text{CH}_3$ , und Aethoxymethenyl-*o*-phenylendiamin<sup>2)</sup>,  $\text{NH.C}_6\text{H}_4.\text{N}=\text{C}.\text{OC}_2\text{H}_5$ , sind dagegen löslich in Alkalien und verdanken diese Löslichkeit der Imidgruppe (NH). Die Löslichkeit von *o*-Oxyphenylurethan als Ringderivat,  $\text{NH.C}_6\text{H}_4.\text{O}.\text{C}(\text{OH}).\text{OC}_2\text{H}_5$ , in Alkalien wäre demnach der Imidgruppe zuzuschreiben<sup>3)</sup> und der Antritt einer Benzoylgruppe an das Stickstoffatom wäre damit ganz normal.

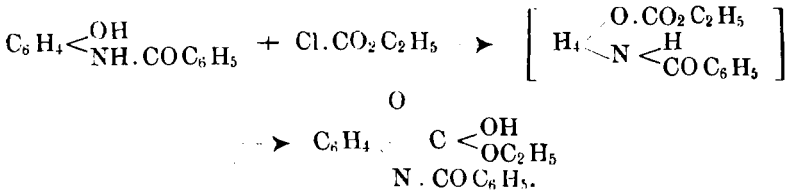
Das Verhalten von Oxyphenylurethan gegen Benzoylchlorid steht daher in besserem Einklang mit der Formel  $\text{NH.C}_6\text{H}_4.\text{OC}(\text{OH}).\text{OC}_2\text{H}_5$  (I), als mit der Formel  $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{NH.COOC}_2\text{H}_5$  (II). Dieser Schluss soll selbstverständlich noch auf verschiedene Art geprüft werden, und vorerst möchte ich keinen neuen Namen für diese interessante Verbindung vorschlagen, sondern mir das Arbeitsgebiet noch einige Zeit sichern. In Bestätigung des gezogenen Schlusses habe ich schon gefunden, dass *m*-Nitrobenzoylchlorid mit *o*-Oxyphenylurethan dieselbe Verbindung wieder bildet wie Chlorkohlensäureäthylester mit

<sup>1)</sup> Bamberger, Ann. d. Chem. 273, 274.

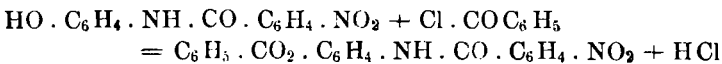
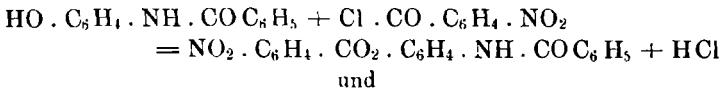
<sup>2)</sup> Sandmeyer, diese Berichte 19, 2654.

<sup>3)</sup> Das soll durch die Untersuchung der entsprechenden Derivate von *o*-Methylaminophenol,  $\text{CH}_3.\text{NH.C}_6\text{H}_4.\text{OH}$ , weiter geprüft werden.

*m*-Nitrobenzoyl-*o*-aminophenol. Dieses Verhalten des Chlorkohlensäure-äthylesters gegen die Benzoylaminophenole wird am besten wie folgt erklärt:

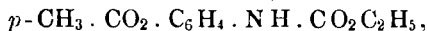


Das eingeklammerte, nicht gefasste Zwischenproduct muss bei dem Eintritt der reactionsfähigen Carbäthoxylgruppe ( $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ) wohl in die stabilere Ringform übergehen und so dieselbe Verbindung liefern wie Benzoylchlorid mit Oxyphenylurethan. Dem entsprechend giebt *m*-Nitrobenzoylchlorid mit Benzoyl-*o*-aminophenol eine Verbindung, die etwa 15° niedriger schmilzt als der Körper, den ich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf *m*-Nitrobenzoyl-*o*-aminophenol erhalten habe. Die Reactionen:

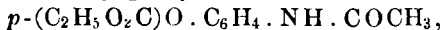


scheinen in normaler Weise zu verschiedenen Verbindungen zu führen — der leichte Ringschluss hängt also, wie erwartet, von der reactionsfähigen Carbäthoxylgruppe ab<sup>1)</sup>.

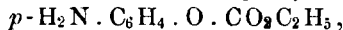
Die Auffassung der angeführten Reactionen des *o*-Oxyphenylurethans als die einer Ringverbindung wird endlich unterstützt durch das ganz verschiedene normale Verhalten der entsprechenden Derivate des *p*-Aminophenols. Acetyl-*p*-oxyphenylurethan,



durch Acetylirenen von *p*-Oxyphenylurethan erhalten, ist durchaus verschieden von Carbäthoxyl-*p*-oxyacetanilid,



dargestellt aus *p*-Oxyacetanilid und Chlorkohlensäureäthylester<sup>2)</sup>. Ich habe das noch unbekannt *p*-Aminophenyläthylcarbonat,



<sup>1)</sup> Sonst müsste Benzoyl-*o*-aminophenol,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \text{C}_6\text{H}_5$ , als Ringderivat,  $\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , aufgefasst werden, und es müsste dann eine

andere Verbindung mit chlorkohlensaurem Aethyl liefern als Oxyphenylurethan mit Benzoylchlorid. — Die mit *m*-Nitrobenzoylchlorid erhaltenen Verbindungen sind noch nicht analysirt worden und werden in einer späteren Mittheilung beschrieben werden.

<sup>2)</sup> Merck, Chem. Centralbl., 1894.

dargestellt und gefunden, dass es ganz beständig ist und keine Neigung besitzt, sich in das isomere *p*-Oxyphenylurethan zu verwandeln.

#### Experimentelles.

Die Reduction von *o*-Nitrophenyläthylcarbonat wurde zuerst in alkoholischer Lösung durch Zinn und Salzsäure nach Bender's Angaben bewirkt. Damit kein Zweifel bestehen möge über den Gang der Reduction und der Behandlung, wie ich sie ausgeführt habe, mögen die Schritte hier kurz beschrieben werden. 27 g des Carbonats wurden in Alkohol gelöst, mit 65 ccm concentrirter Salzsäure und 40 g Zinn langsam versetzt, unter gutem Kühlen mit Eis. Nach etwa sechs Stunden wurde abfiltrirt und mit Wasser versetzt. Das ausgeschiedene Oel erstarrte in einer Kältemischung und zeigte dann den Schmp. 72–83°. Durch dreimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser und durch Fällung einer Benzollösung mit Ligroin stieg der Schmelzpunkt auf 85° und blieb nun constant. Das Filtrat von dem ausgeschiedenen Oel wurde zehn Minuten auf 100° erhitzt, beim Abkühlen schieden sich langsam noch mehr Krystalle aus, welche den Schmp. 84–85° nach zweimaligem Umkrystallisiren erhielten. Erhitzt man nicht, so bilden sich Niederschläge der bei 85° schmelzenden Verbindung langsam noch im Verlauf von ein bis zwei Tagen.

Die Reduction lässt sich einfacher ausführen durch Schütteln des *o*-Nitrophenyläthylcarbonats mit starker wässriger Salzsäure und Zinn unter guter Kühlung. Das Resultat war das gleiche wie bei dem ersten Verfahren. Die bei 85° schmelzenden Krystalle wurden zur Analyse verwendet.

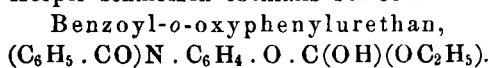
$C_9H_{11}NO_3$ . Ber. C 59.66, H 6.07, N 7.73.  
Gef. » 59.37, » 6.11, » 7.76.

Die Zahlen stimmen auf Oxyphenylurethan.

Wird bei der Reduction nicht sorgfältig gekühlt, so erhält man Gemische, welche Schmelzpunkte zwischen 70° und 130° ergeben, und aus welchen man ausser Oxyphenylurethan in noch grösserer Menge Carbonylaminophenol (Schmp. 137°) erhält. In jedem Fall wurden die gesammten Krystallausscheidungen auch ohne Umkrystallisiren vollständig und leicht löslich in Alkali gefunden: die Umlagerung geht also in der ursprünglichen sauren Lösung von statten und findet nicht erst im Verlauf der Reinigung statt. Aus der alkalischen Lösung der reinen Verbindung fallen Säuren den Körper unverändert wieder aus (Schmp. 85°).

*o*-Oxyphenylurethan wurde leicht auch nach Groevnik's Vorschrift erhalten aus *o*-Aminophenol (2 Mol.) und chlorkohlensaurem Aethyl (1 Mol.) in ätherischer Lösung. Aus heissem Wasser wurden farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 85° erhalten. Verschiedene

Mischungen dieser Krystalle mit dem aus *o*-Nitrophenyläthylcarbonat dargestellten Körper schmolzen ebenfalls bei 85°.



Die beiden bei 85° schmelzenden Körper (nach Bender und nach Groevnik dargestellt) wurden getrennt in alkalischer Lösung benzoylirt. Der erhaltene Niederschlag wurde aus verdünntem Alkohol krystallisirt erhalten. Beide Benzoylverbindungen schmolzen bei 75½° und der Schmelzpunkt der gemischten Benzoate war 75—76°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ . Ber. N 4.91, C 67.36, H 5.26.  
Gef. » 5.23, 5.08, » 67.01, » 5.33.

Durch Einwirkung von chlorkohlensaurem Aethyl auf Benzoyl-*o*-aminophenol wurde Benzoyl-*o*-oxyphenylurethan ebenfalls erhalten. Benzoylaminophenol stellte ich auf einfacherem Wege dar, als Hübnert<sup>1)</sup> und Böttcher<sup>2)</sup>, welche es schon beschrieben haben. Es wurde in guter Ausbeute erhalten durch Einwirkung von Benzoylchlorid (1 Mol.) auf *o*-Aminophenol (2 Mol.) in ätherischer Lösung, hatte den Schmp. 165—167° und die sonstigen Eigenschaften der gesuchten Verbindung. Durch Schütteln mit chlorkohlensaurem Aethyl in alkalischer Lösung wurde ein Niederschlag erhalten, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Aether und Ligroin denselben Schmp. (75—76°) hatte wie das eben beschriebene Benzoyloxyphenylurethan. Eine Mischung beider Verbindungen zeigte denselben Schmelzpunkt, und die geschmolzenen Verbindungen gaben nach dem Erkalten und Erstarren wieder den gleichen Schmelzpunkt. Dieser ist also ein richtiger Schmelzpunkt, kein Zersetzungspunkt, und die beiden Verbindungen müssen identisch sein. Die obige Elementaranalyse für Kohlenstoff und Wasserstoff wurde mit dem aus Benzoylaminophenol und chlorkohlensaurem Aethyl dargestellten Körper ausgeführt, die Stickstoffbestimmungen mit der aus Oxyphenylurethan und Benzoylchlorid erhaltenen Substanz. Um schliesslich jeden Zweifel an der Identität dieser beiden Verbindungen zu beseitigen, wurden sie der gemässigten Verseifung mit sehr verdünnter Kalilauge unterworfen. Beide gaben Benzoësäure und fast reines Oxyphenylurethan (Schmp. 80—83°), dessen Schmelzpunkt durch Mischen mit reinem Oxyphenylurethan (Schmp. 85°) nicht erniedrigt wurde.

Zersetzung von Benzoyloxyphenylurethan durch Erhitzen.

Beim Erhitzen von Benzoyloxyphenylurethan mittels eines Metallbades, welches auf 240—255° gehalten wurde, ging zuerst viel Alkohol über, welcher am Geruch und durch die Jodoform-Reaction erkannt

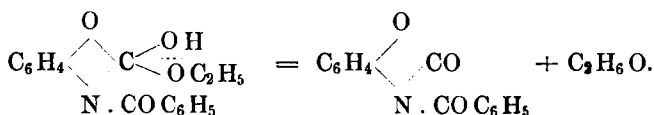
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 210, 387.

<sup>2)</sup> loc. cit.

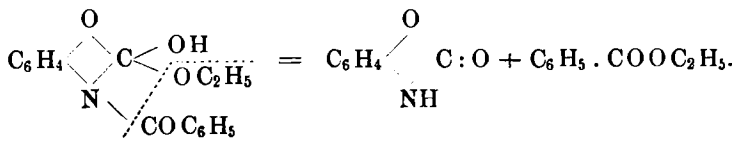


wurde. Sobald das Thermometer im Kolben auf  $100^{\circ}$  gestiegen war, wurde der Kolben mit der Luftpumpe verbunden und die Destillation fortgesetzt, bis ein Anflug von Krystallen im Halse des Kolbens erschien: die so erhaltene zweite Fraction war eine geringe Menge Benzoësäureäthylester. Die letzte Fraction erstarrte im Recipienten. Durch verdünnte Natronlauge wurde eine kleine Menge alkalilöslicher Substanz (Carbonylaminophenol) dieser Fraction entzogen und der unlösliche Haupttheil dann aus Alkohol, in welchem er schwer löslich war, umkrystallisirt. Die Krystalle zeigten den Schmelzpunkt  $173 - 174^{\circ}$  und alle Eigenschaften von Benzoylcarbonylaminophenol, welches gleich beschrieben werden soll. Aus den alkoholischen Mutterlaugen wurde auf Zusatz von Wasser eine kleine Menge Krystalle vom Schmp.  $97 - 101^{\circ}$  gefällt. Sie erschienen als lange Nadeln, löslich in Aether und Benzol, weniger löslich in Ligroïn. Diese Verbindung wurde als Benzenylaminophenol,  $O \cdot C_6H_4 \cdot N : C \cdot C_6H_5$ ,

erkannt. Wie dieses ist sie löslich in concentrirter Salzsäure und wird durch Alkalien wieder gefällt. Durch Sublimiren und Umkrystallisiren aus Ligroïn wurde sie schliesslich mit dem Schmp.  $101 - 102^{\circ}$  erhalten. Benzenylaminophenol wurde auf synthetischem Wege dargestellt und gab den Schmp.  $101 - 103^{\circ}$ ; nach Zugabe einer geringen Menge der eben beschriebenen Substanz blieb der Schmelzpunkt bei  $101 - 103^{\circ}$ . Da die Verbindung auch in jeder anderen Hinsicht dem Benzenylaminophenol gleicht, wurde von einer Analyse abgesehen. — Beim Erhitzen von Benzoyloxyphenylurethan findet also hauptsächlich Zersetzung in Alkohol und Benzoylcarbonylaminophenol statt, nach:



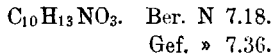
In viel geringerem Grade findet der Zerfall wie folgt statt in Benzoësäureäthylester und Carbonylaminophenol:



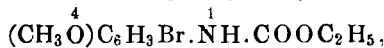
*o*-Methoxyphenyläthylurethan,  $o\text{-(CH}_3\text{O)C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ .

Da die Methyilirungsversuche zur Unterscheidung der in der Einleitung discutirten Formeln für Oxyphenylurethan Schwierigkeiten verursachten, so habe ich, um mit den Eigenschaften von *o*-Methoxyphenylurethan, dem einfachsten möglichen Product der Methyilirung

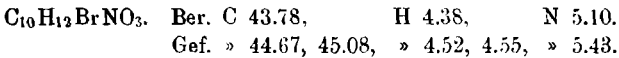
(nach II) bekannt zu werden, dieses aus *o*-Anisidin und chlorkohlensaurem Aethyl dargestellt. Eine fast quantitative Ausbeute wird erhalten, wenn man Anisidin mit wässrigem Alkali schüttelt und chlorkohlensaures Aethyl langsam zugiebt. Das Urethan wurde als Oel erhalten, welches nach dem Waschen mit verdünnter Säure mit Aetzkali getrocknet und der Destillation im Vacuum unterworfen wurde. Unter 26 mm Druck ging fast alles bei 180—182° als farblose Flüssigkeit über.



*o*-Methoxybromphenyläthylurethan,



wurde zur besseren Charakterisirung des Urethans aus diesem durch die Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstofflösung dargestellt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol und aus leicht siedendem Ligroin wurden weisse Krystalle erhalten mit dem Schmelzpunkt 101.5—102.5°.

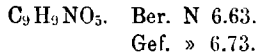


Die Methylierungsversuche mit Oxyphenylurethan wurden ausgeführt durch Erwärmen mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung in Gegenwart eines Aequivalentgewichts Natriummethylat. Als einziges fassbares Product wurde Carbonylaminophenol erhalten; weder konnte Methoxyphenylurethan, noch nach der Einwirkung von Brom das Bromderivat aus dem Reactionsproduct gewonnen werden.

*p*-Nitrophenyläthylcarbonat,  $\overset{4}{\text{NO}_2}.\text{C}_6\text{H}_4.\overset{1}{\text{O}}.\text{COOC}_2\text{H}_5.$

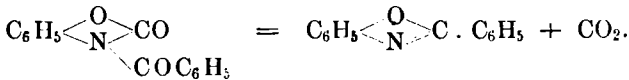
10 g *p*-Nitrophenol wurden in Kalilauge gelöst und mit etwas mehr, als der berechneten Menge chlorkohlensauren Aethyls geschüttelt. Eine quantitative Ausbeute an *p*-Nitrophenyläthylcarbonat wurde erhalten. Es ist löslich in Aether, Ligroin und Alkohol, und bildet lange weisse Nadeln vom Schmp. 67—68°. Dieselbe Nitroverbindung wurde erhalten durch Eintragen von Phenyläthylcarbonat in eiskalt gehaltene rauchende Salpetersäure (spec. Gewicht 1.5). Das Oel löste sich schnell in der Säure und beim Eingiessen in viel kaltes Wasser wurde eine feste Masse der Paranitroverbindung ausgeschieden; nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte es den Schmp. 67—68°. Als nicht gekühlt wurde bei der Nitrirung, wurde ein flüssiges Nitroderivat erhalten, eine Mischung der *o*-Verbindungen und *p*-Verbindungen, aus welchen *o*-Nitrophenol und *p*-Nitrophenol durch Verseifen entstehen. Kühlt man aber sorgfältig, so wird eine Ausbeute

von 80—85 pCt. der theoretischen Ausbeute an *p*-Nitrophenyläthylcarbonat gewonnen <sup>1)</sup>.



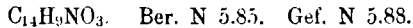
Aber woher kommt das Benzenylaminophenol? Es wurde vermuthet, dass dieses als secundäres Zersetzungsproduct von Benzoylcarbonylaminophenol entsteht. Die Vermuthung wurde durch den Versuch bestätigt. Beim Destilliren von reinem Benzoylcarbonylaminophenol wurden auf dem oben beschriebenen Wege, ausser unzersetztem Benzoylcarbonylaminophenol, die gleichen Krystalle von Benzenylaminophenol (Schmp. 99—101°, unverändert durch Zugabe von Benzoylaminophenol) erhalten wie bei der Destillation von Benzoyloxyphenylurethan.

Benzenylaminophenol bildet sich nach der Gleichung:



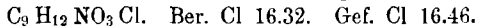
Benzoylcarbonylaminophenol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{O}$ ,

wurde auf synthetischem Wege dargestellt, durch Benzoylirung von Carbonylaminophenol nach dem Baumann-Schotten'schen Verfahren. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol blieb der Schmelzpunkt constant bei 173—174°.



Chlorwasserstoffsäures *p*-Aminophenyläthylcarbonat,  
 $\text{ClNH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ,

wird aus der Nitroverbindung erhalten durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Nach der Reduction wurde das Zinn als Sulfid ausgefällt und das Filtrat unter vermindertem Druck in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff eingeengt bei 50—55°. Das chlorwasserstoffsäure Salz schied sich nach dem Abdampfen des grössten Theils der Lösung aus; es bildet fast farblose Krystalle, welche bei 197° unter Zersetzung schmelzen.



Aus dem Salz wurde das freie *p*-Aminophenyläthylcarbonat dargestellt durch Lösen in wenig Wasser, Versetzen mit Natriumcarbonat und Ausschütteln mit Aether. Beim Verdampfen des Aethers blieb ein Oel, welches im luftleeren Raume destillirt wurde und dann er-

<sup>1)</sup> Es ist bemerkenswerth, aber in Uebereinstimmung mit anderen Erfahrungen, dass *o*-Nitrophenol und *p*-Nitrophenol in alkalischer Lösung mit Alkyljodiden und chlorkohlensaurem Aethyl Aether von der Form  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OR}$  so glatt liefern, obwohl die alkalischen Lösungen am wahrscheinlichsten die chinonartigen Salze  $\text{O} = \text{C}_6\text{H}_4 = \text{NO}(\text{ONa})$  enthalten. J. St.

starre. Es zeigte den Schmelzpunkt  $35-36^{\circ}$ , löste sich klar in Salzsäure und gab mit Platinchlorwasserstoffsäure einen gelben Niederschlag, der zur Analyse verwendet wurde.

$C_{18}H_{24}N_2O_8PtCl_6$ . Ber. Pt 25.20. Gef. Pt 25.16.

Das Platinsalz wird dunkel bei etwa  $208^{\circ}$  und schmilzt bei  $237^{\circ}$ .

Mit Kaliumcyanat (1 Molekül) gab das chlorwasserstoffsäure *p*-Aminophenyläthylcarbonat das entsprechende Harnstoffderivat, *p*-Ureidophenyläthylcarbonat, welches bei  $149-150^{\circ}$  schmilzt.

Alle Versuche, *p*-Aminophenyläthylcarbonat in saurer Lösung in ein isomeres *p*-Oxyphenylurethan umzuwandeln, schlugen fehl, wie zu erwarten war. Kalte Salzsäure, welche die Umlagerung bei dem entsprechenden Orthoderivat bewirkt, blieb ohne Einwirkung; selbst nach achttägigem Stehen in saurer Lösung konnte das Chlorid wiedergewonnen und an seinen Eigenschaften und seinem Verhalten zu Kaliumcyanat erkannt werden. Beim Erwärmen mit Salzsäure trat Verseifung zu *p*-Aminophenol ein: es wurde durch die Färbung mit Eisenchlorid und durch Umwandlung in *p*-Oxyphenylharnstoff erkannt.

Die Untersuchung von *o*-Oxyphenylurethan und seinen Derivaten wird fortgesetzt und die Darstellung von dem damit isomeren echten *o*-Aminophenyläthylcarbonat wird versucht werden.

Chicago, den 5. April 1898.