

Schmp. bei 110° lag. Da er die Fluoresceïn- und Eosin-Reaction giebt, so liegt Resorcin vor. Es wurde weiterhin identificirt durch Ueberführung in sein mit einem halben Molekül Wasser krystallisirendes Dinitrosoderivat, dessen Lösung, mit Eisenchlorid versetzt, eine tief grüne Färbung annimmt.

Für die Analyse wurde das letztgenannte Präparat aus 50-procentigem Alkohol umkrystallisirt, abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und eine Nacht im Vacuum getrocknet.

0.1513 g Sbst.: 0.2253 g CO_2 , 0.0447 g H_2O . — 0.1249 g Sbst.: 17.2 ccm N (16.6° , 742 mm).

$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. C 40.67, H 2.83, N 15.82.

Gef. » 40.62, » 3.28, » 15.63.

Die wie oben ausgeätherte Mutterlauge, der Resacetophenon und Resorcin entzogen worden waren, wird schwefelsauer gemacht und dann mehrmals mit Aether extrahirt. Verjagt man ihn, so hinterbleiben einige Tropfen braungefärbter Flüssigkeit, die deutlich nach Essigsäure riechen. Sie lässt sich durch die Kakodylreaction identificiren.

Wenn schon durch diese Versuche die Constitution des Resaceteïn als erwiesen erscheint, so wird sie doch erst durch seine Synthese, über welche ich demnächst in Gemeinschaft mit Herrn Sautermeister berichten werde, völlig sichergestellt.

Meinem Privatassistenten Herrn Dr. Oberheide danke ich auch an dieser Stelle bestens für seine werthvolle und geschickte Hilfe, mit der er die Arbeit förderte.

142. Otto Diels: Ueber den Stickstofftricarbonsäureester und einige mit Natriumurethan ausgeführte Synthesen.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 18. Februar 1903; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

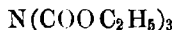
Schon seit längerer Zeit ist man mit der Thatsache bekannt, dass sich Urethan in absoluten Lösungsmitteln in eine Mononatriumverbindung überführen lässt. Die empirische Zusammensetzung der Letzteren wurde von Kraft¹⁾ festgestellt, und demselben Forscher gelang die Umwandlung des Natriumurethans in Iminodicarbonsäureester mit chlorkohlensaurem Aethyl:



Es war von vornherein wahrscheinlich, dass der Iminodicarbonester ebenfalls zur Bildung von Alkalisalzen befähigt wäre, und dass

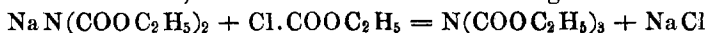
¹⁾ Diese Berichte 23, 2786 [1890].

diese sich mit Chlorkohlensäureester zu dem noch unbekanntem Stickstofftricarbonsäureester



condensiren liessen.

Diese Reaction, welche sich nach der Gleichung:



vollziehen muss, lässt sich — wie aus der vorliegenden Untersuchung hervorgeht — in der That verwirklichen, und zwar ist ihr Verlauf ein durchaus glatter.

Allein bei der Darstellung des Iminodicarbonesters nach der Kraft'schen Methode wurden Beobachtungen gemacht, welche zunächst darauf hindeuten schienen, dass bei der Einwirkung von Natrium auf Urethan ein Dinatriumsalz entsteht:

Man erhält nämlich bei Anwendung gleicher Moleküle der reagirenden Stoffe nicht nur Iminodicarbonester, sondern stets unverändertes Urethan und erhebliche Mengen Stickstofftricarbonester, und die Ausbeute an letzterem Product steigt auf etwa 75 pCt. der theoretischen, wenn man 1 Molekül Urethan mit je 2 Molekülen Natrium und Chlorkohlensäureester reagiren lässt.

Die Bildung eines Dinatriumurethans ist theoretisch sehr unwahrscheinlich. Denn nimmt man an, dass im Mononatriumurethan das Metallatom am Sauerstoff sitzt — eine Annahme, die nach unseren jetzigen Anschauungen als ziemlich sicher begründet erscheint —, so dürfte es wenig plausibel sein, dass in einem derartigen positiven Systeme

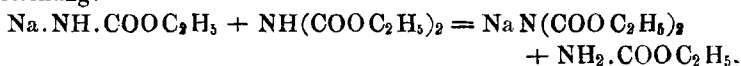


auch noch ein zweites Wasserstoffatom gegen Natrium ersetzt werden kann.

Die Entscheidung in dieser Frage brachten folgende Versuche:

Zunächst zeigte es sich, dass nach der Reaction von 1 Molekül Urethan mit 1 Atom Natrium in der Aetherlösung kein freies Urethan mehr nachweisbar war. Trotzdem erhielt man nach der Einwirkung des Chlorkohlenesters wieder grössere Mengen Urethan, welches also zurückgebildet sein musste. Bei der Anwendung von 2 Molekülen Natrium und Chlorkohlenester war nach vollendeter Reaction zwar ebenfalls wieder Urethan zu constatiren, aber sehr viel weniger als im ersten Falle.

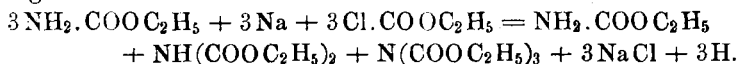
Diese Erscheinungen erklären sich durch das Verhalten von Natriumurethan zu Iminodicarbonester: Die beiden Verbindungen erleiden nämlich miteinander doppelte Umsetzung im Sinne folgender Gleichung:



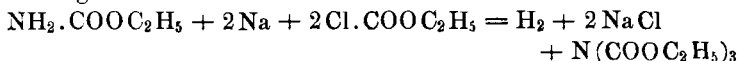
wonach der Iminodicarbonester als stärkere Säure erscheint.

Fasst man diese Versuche zusammen, so darf man über die Bildung des Stickstofftricarbonsäureesters Folgendes annehmen: Chlorkohlenester wirkt auf einen Theil Natriumurethan ein und erzeugt zunächst Iminodicarbonester. Dieser setzt sich mit Natriumurethan in der eben erwähnten Weise um, und die Natriumverbindung des Iminodicarbonesters wird dann schliesslich durch Chlorkohlenester in den Stickstofftricarbonester übergeführt.

Bei Anwendung der drei Stoffe in äquimolekularen Mengen dürfte der Gesamtvorgang im Wesentlichen nach folgender Gleichung erfolgen:

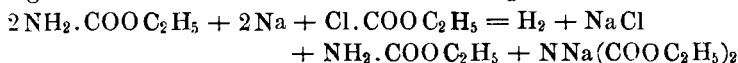


Wesentlich erhöht wird — wie bereits erwähnt — die Ausbeute an Stickstofftricarbonester, wenn sich die Reaction mit den aus der Gleichung:



ersichtlichen Mengenverhältnissen abspielt.

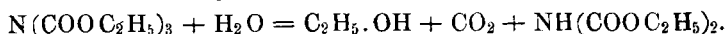
Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch die Darstellung des reinen Iminodicarbonesters leicht gelingt, wenn man unter bestimmten Mengenverhältnissen arbeitet. Die Formulirung:



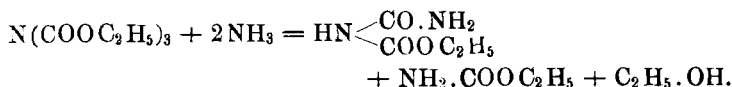
entspricht völlig den durch das Experiment gefundenen Thatsachen.

Der Stickstofftricarbonester ist ein sehr beständiges Oel, welches sich bei gewöhnlichem Druck nicht ganz, wohl aber im Vacuum unzersetzt destilliren lässt.

Die interessanteste Umsetzung dieser Verbindung wäre zweifellos die Verseifung zur freien Säure; diese lässt sich indessen nach den bis jetzt gemachten Beobachtungen nicht durchführen, sondern sie führt unter Kohlensäureabspaltung zum Iminodicarbonester:

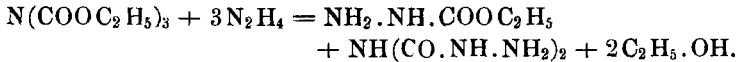


Auch die Einwirkung von Ammoniak führt nicht zu dem Amid der Stickstofftricarbonsäure, sondern das Molekül wird gespalten, und die durch Ammoniaksubstitution entstehenden Reactionsproducte sind Urethan und Allophansäureester:

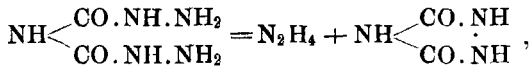


Analog verläuft die Reaction bei Anwendung von Hydrazin, so dass auch hier sich zwei Verbindungen isoliren lassen. Die eine entspricht dem Urethan und ist aufzufassen als Hydrazincarbonsäureester,

die andere dagegen muss als Dihydrizid der Iminodicarbonsäure betrachtet werden:



Diese Substanz ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher sie Hydrazin verliert und in Urazol übergeht:

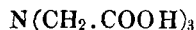


eine Umwandlung, welche durch verdünnte Säuren bereits in der Kälte bewirkt wird.

Die glatte Ueberführung von Urethan in den Stickstofftricarbonester liess es möglich erscheinen, auch den Chloressigester zu einer ähnlichen Condensation benutzen zu können. Man durfte erwarten, dass der eventuell entstehende Urethanodiessigester

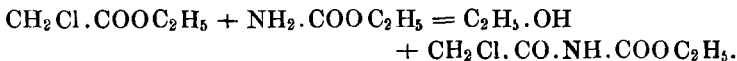


bei der Verseifung ein günstigeres Ergebniss liefern würde, um so mehr, als die von Heintz entdeckte Triglykolamidsäure¹⁾



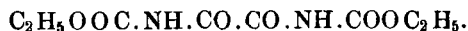
ja ganz beständig ist.

Es zeigte sich, dass Natriumurethan leicht und ziemlich glatt mit Chloressigester reagirt; allein das Reactionsproduct ist chlorhaltig und entsteht aus den Componenten unter Austritt von Alkohol:



Es ist also als Chloracetylurethan aufzufassen und als solches identisch mit einem Producte²⁾, welches bereits früher auf ganz anderem Wege gewonnen wurde.

Auch mit Oxalester lässt sich Natriumurethan leicht condensiren, und man erhält — auch bei Anwendung gleicher Moleküle Urethan und Oxalester — den bereits von Hantzsch³⁾ dargestellten Oxalyldi-aminoameisensäureester



Besonders glatt verläuft die Reaction zwischen Natriumurethan und Phenylessigester, wobei mau analog den eben besprochenen Umsetzungen zu dem noch nicht bekannten Phenacetylurethan

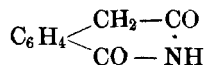


gelangt.

1) Ann. d. Chem. **122**, 269 [1862]. 2) Diese Berichte **25**, Ref., 640 [1892].

3) Diese Berichte **27**, 1250 [1894].

Die Erwartung, dass sich diese Verbindung unter abermaligem Austritt von Alkohol in Homophthalimid



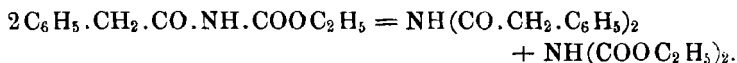
überführen liesse, hat sich bis jetzt nicht bestätigt, dagegen ist die Metamorphose interessant, welche der Körper beim Erhitzen erleidet.

Zwei Producte sind es, welche sich hierbei isoliren lassen, nämlich erstens das von Colby und Dodge¹⁾ aus Acetonitril und Phenyl-essigsäure dargestellte Diphenyldiacetimid:



und zweitens Cyanursäure.

Das Auftreten der letzteren Verbindung wird verständlich, wenn man bedenkt, dass bei der Umwandlung von Phenacetylurethan in Diphenyldiacetimid als zweites Reactionsproduct primär Iminodicarbonester auftreten muss:



Dieser wird dann beim Erhitzen bekanntlich²⁾ unter Cyanursäurebildung zerlegt.

Stickstofftricarbonsäureester, $\text{N}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$.

60 g Urethan (1 Mol.) werden in 1 L absolutem Aether gelöst und 29 g Natriumdraht (2 Mol.) hinzugefügt. Zur Einleitung der Reaction wird die Mischung, welche mit einem gut wirkenden, mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Rückflusskühler versehen ist, in ein Gefäss mit warmem Wasser gestellt. Nach kurzer Zeit beginnt die Wasserstoffentwicklung, und die Umwandlung des Natriums vollzieht sich sehr energisch. Nach etwa 2—3 Stunden hat sich ein grosser Theil des Metalls gelöst und in eine weisse, gequollene Masse verwandelt. Zu dieser lässt man 140 g Chlorkohlensäureester (2 Mol.) langsam und sehr vorsichtig hinzufließen, wobei unter starker Erwärmung der gequollene Niederschlag eine pulvrige Beschaffenheit annimmt und das noch unangegriffene Metall aufgelöst wird. Nachdem der Ester eingetragen ist, überlässt man das Gemisch noch einige Stunden sich selbst, filtrirt dann, wäscht den Niederschlag mit Aether aus und destillirt den Letzteren ab.

Das zurückbleibende Oel (127 g) wird im Vacuum fractionirt. Bei 12 mm Druck destilliren bis 140° etwa 16 g, welche beim Abkühlen krystallinisch erstarren und grösstentheils aus unverändertem

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 13, 3 [1891].

²⁾ Diese Berichte 23, 2786 [1890].

Urethan bestehen. Der Haupttheil destillirt bei 143—147° und zeigt bei nochmaliger Destillation den Sdp. 146—147° (12 mm). Die Ausbeute an diesem völlig reinen Product beträgt 100 g.

0.1878 g Sbst.: 0.3181 g CO₂, 0.1110 g H₂O. — 0.1773 g Sbst.: 0.3003 g CO₂, 0.1001 g H₂O. — 0.1925 g Sbst.: 10.3 ccm N (15°, 754 mm). — 0.1863 g Sbst.: 10.2 ccm N (16°, 757 mm).

C₉H₁₅O₆N. Ber. C 46.35, H 6.44, N 6.00.

Gef. » 46.19, 46.19, » 6.56, 6.39, » 6.21, 6.35.

0.1075 g Sbst.: 22.41 g Benzol: Gefrierpunktserniedrigung 0.116.

Gef. Mol.-Gew. 220. Ber. Mol.-Gew. 233.

Specifisches Gewicht bei 21°:

$d_{21}^0 = 1.1432$.

Brechungsindex für Natriumlicht:

$n_D = 1.42955$.

Molekularrefraction: 52.60. Berechnet 52.89.

Der Stickstofftricarbonester ist eine wasserhelle, ölige, das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche Glas nur schwierig benetzt und keinen Geruch besitzt.

Während der Siedepunkt des Esters unter 12 mm Druck bei 146—147° liegt, tritt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck theilweise Zersetzung ein.

Mit den organischen Lösungsmitteln mischt sich die Verbindung leicht, dagegen wird sie von kaltem Wasser — im Gegensatz zum Urethan und Iminodicarbonester — nur wenig aufgenommen. In heissem Wasser löst sich der Ester reichlicher und scheidet sich beim Abkühlen wieder als milchige Trübung aus.

Reactionsverlauf zwischen 1 Mol. Urethan, 1 Atom Natrium und 1 Mol. Chlorkohlensäureester.

120 g Urethan (1 Mol.) werden in 1 L absolutem Aether gelöst, durch 29 g Natrium (1 Mol.) in die Natriumverbindung verwandelt und die Letztere mit 140 g Chlorkohlenester (1 Mol.) versetzt. Die weitere Verarbeitung geschah nach der Vorschrift von Kraft¹⁾; doch wurde die Fractionirung des beim Abdampfen des Aethers hinterbleibenden Rückstandes sofort im Vacuum vorgenommen, um secundäre Zersetzungen zu vermeiden. Zunächst gingen grosse Mengen unverändertes Urethan über. Der Rest, welcher besonders aufgefangen wurde, destillirte bei 12 mm Druck von 129—147°. Das Gewicht dieser Fraction betrug 115 g.

Sie wurde nochmals bei 12 mm Druck destillirt und in zwei Fractionen zerlegt. Die erste zeigte hauptsächlich den Sdp. 133—135° und

¹⁾ Diese Berichte 23, 2786 [1890].

wurde bis 137° aufgefangen. Gewicht 50 g. — Die zweite Fraction, deren Menge ungefähr dieselbe war, ging hauptsächlich zwischen 139 — 147° über. Sie lieferte nach zwei weiteren Rectificationen etwa 30 g reinen Stickstofftricarbonester.

Die ersterwähnte (bei 133 — 137° aufgefangene) Fraction setzte nach einigem Stehen feine Prismen ab, die sich bald reichlich vermehrten und schliesslich die Flüssigkeit breiartig erfüllten. Nach 24 Stunden wurden sie abfiltrirt und getrocknet. Ausbeute 12 g. Bei der Destillation im Vacuum gingen sie unter 12 mm Druck völlig bei 132 — 133° über, sie sind also identisch mit Iminodicarbonester.

Das Filtrat von dem Letzteren liefert bei wiederholter Fractionirung im Vacuum nochmals etwa 25—30 g Stickstofftricarbonester, sodass die Ausbeute an letzterem Product die an Iminodicarbonester übersteigt.

Verwandlung von Iminodicarbonester in Stickstofftricarbonester.

1.2 g Kalium werden in 50 ccm heissem Xylol sorgfältig granulirt, hierauf 5 g Iminodicarbonester hinzugefügt und das Gemisch unter Einleiten eines trocknen Wasserstromes und häufigem Umschütteln etwa 1 — $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade digerirt. Nach dieser Zeit hat sich das Kalium völlig in eine weisse, gelatinöse Masse verwandelt. Man fügt zu der Letzteren 3.4 g Chlorkohlenester hinzu und überlässt das Gemisch etwa 15 Stunden sich selbst. Hierauf wird filtrirt und das Filtrat im Vacuum destillirt. Nach Entfernung des Xylols hinterbleiben etwa 5 g eines dunkelbraun gefärbten Oeles. Dieses siedet unter 12 mm Druck bei 143 — 147° . Zur Analyse wurde es nochmals im Vacuum destillirt:

0.1870 g Sbst.: 0.3167 g CO_2 , 0.1108 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$. Ber. C 46.35, H 6.44.

Gef. » 46.18, » 6.58.

Umsetzung zwischen Natriumurethan und Iminodicarbonester.

4.5 g Urethan (1 Mol.) werden in 50 ccm absolutem Aether gelöst und durch 1.2 g Natrium (1 Atom) in die Mononatriumverbindung übergeführt. Hierauf fügt man eine Auflösung von 8 g Iminodicarbonester (1 Mol.) in 30 ccm absolutem Aether hinzu und unterstützt die dabei eintretende Reaction durch Einstellen des Gefässes in heisses Wasser. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde filtrirt man den weissen Niederschlag ab und wäscht ihn mehrmals mit absolutem Aether aus. Das Filtrat wird dann vom Aether durch Abdestilliren befreit und der Rückstand im Vacuum destillirt. Unter 12 mm Druck destillirt die ganze Menge

(4 g) bei etwa 83°. Das Destillat besteht also aus reinem Urethan. Der abfiltrirte Niederschlag giebt nach dem Lösen in verdünnter Schwefelsäure und mehrmaligem Ausäthern die entsprechende Quantität Iminodicarbonester.

Reactionsverlauf zwischen 2 Molekülen Natriumurethan und 1 Molekül Chlorkohlenester.

20 g Urethan, 200 ccm absoluter Aether, 6 g Natrium und 12.2 g chlorkohlensaures Aethyl werden in der aus dem Vorhergehenden ersichtlichen Weise zur Reaction gebracht. Nach Beendigung der Letzteren wird vom Niederschlage abfiltrirt. Dieser besteht aus Natriumiminodicarbonester und Chlornatrium, während sich aus dem Filtrat nur Urethan isoliren lässt. Die Identität der beiden Substanzen wurde durch den Siedepunkt festgestellt. — Stickstofftricarbonester wird bei diesem Reactionsverlauf also überhaupt nicht gebildet.

Verseifung des Stickstofftricarbonesters.

3 g des Esters werden mit 20 ccm doppeltnormaler Kalilauge unter sorgfältiger Eiskühlung geschüttelt, bis nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde klare Lösung eingetreten ist. Hierauf säuert man vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei unter lebhaftem Aufbrausen Kohlensäure entweicht, äthert aus, trocknet den Aether mit geglühtem Natriumsulfat und destillirt ihn ab. Der Rückstand geht bei der Vacuumdestillation unter 12 mm Druck bei 132—133° als wasserhelles Oel über, welches nach kurzer Zeit zu prächtigen Krystallen erstarrt. Siedepunkt, Aussehen und Eigenschaften dieser Verbindung entsprechen völlig denen des Iminodicarbonesters, dessen Vorhandensein durch die Analyse bestätigt wurde:

0.2040 g Sbst.: 0.3381 g CO₂, 0.1288 g H₂O.

C₈H₁₁O₄N. Ber. C 44.71, H 6.83.

Gef. » 45.20, » 7.00.

Einwirkung von Ammoniak auf Stickstofftricarbonester.

1. Man schüttelt 2 ccm Stickstofftricarbonester mit 6 ccm wässrigem (25-procentigem) Ammoniak, bis nach einiger Zeit unter schwacher Erwärmung Lösung eintritt. Ueberlässt man die Letztere 24 Stunden sich selbst, so scheiden sich 0.7 g eines schweren, weissen, krystallinischen Körpers ab. Dieser lässt sich aus siedendem Alkohol unlösen, krystallisirt dann in derben, weissen Krystallen, schmilzt bei 192° und giebt nicht die Biureaction. Die Analyse zeigt seine Identität mit dem Allophansäureester:

0.1525 g Sbst.: 0.2046 g CO₂, 0.0860 g H₂O. — 0.1411 g Sbst.: 25.6 ccm N (15°, 755.5 mm).

C₄H₅O₃N₂. Ber. C 36.36, H 6.06, N 21.1.
Gef. » 36.58, » 6.26, » 21.11.

Das Filtrat vom Allophansäureester wird im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet und der krystallinische Rückstand destillirt. Der Siedepunkt liegt unter 755 mm Druck bei 184—185°, und beim Abkühlen erstarrt das Destillat zu den bekannten Krystallen des Urethans.

2. 3 ccm Stickstofftricarbonester werden mit 8 ccm gesättigtem, alkoholischem Ammoniak 7 Stunden bei 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich aus dem Rohrinhalt ca. 0.3 g Allophansäureester ab. Das Filtrat hinterlässt nach dem Verdunsten des Alkohols einen Rückstand, welcher bei der Destillation etwa 1.5 g reines Urethan liefert.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den Stickstofftricarbonester.

10 g Stickstofftricarbonester werden mit 12 g 50-procentiger, wässriger Hydrazinhydratlösung durchgeschüttelt, wobei nach kurzer Zeit unter starker Erwärmung Lösung eintritt. Man verdunstet hierauf das Reaktionsgemisch im Vacuum über Schwefelsäure. Es bleibt ein mit Krystallen durchsetztes Oel zurück. Die Ausbente an Krystallen beträgt 2 g, die Menge des Oels ca. 7 g.

Zur Analyse wurde das feste Product einmal aus stark verdünntem, siedendem Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet:

0.1708 g Sbst.: 0.1147 g CO₂, 0.0822 g H₂O. — 0.1854 g Sbst.: 82,6 ccm N (17°, 771 mm).

C₂H₇O₂N₅. Ber. C 18.05, H 5.26, N 52.63.
Gef. » 18.31, » 5.34, » 52.48.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt die Verbindung bei 195—196° (corr. 199—200°) unter Aufschäumen und Zersetzung.

Die Substanz wird von Wasser bereits in der Kälte ausserordentlich leicht aufgenommen und lässt sich aus dieser Lösung durch absoluten Alkohol in schönen, weissen Prismen abscheiden.

Absoluter Alkohol dagegen und ebenso Aether und Essigester lösen den Körper auch in der Siedehitze nur äusserst schwierig, leicht dagegen heisser Eisessig, aus welchem sich die Substanz in hübschen Nadeln gewinnen lässt.

Die wässrige Lösung des Hydrazids reducirt ammoniakalische Silberlösung bereits in der Kälte, sehr leicht in der Wärme.

Versucht man die Substanz in ein Salz zu verwandeln, so spaltet sich Hydrazin ab, und man erhält Urazol:

0.6 g Hydrazid werden in 4 ccm Wasser gelöst, mit 1.8 ccm verdünnter Salzsäure unter Eiskühlung versetzt und die Lösung sofort im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet. Schon nach wenigen Minuten scheiden sich schöne Krystalle ab, welche nach beendigter Krystallisation auf Thon abgepresst werden.

Zur Analyse wurden sie aus heissem, verdünntem Alkohol umgelöst und bei 100° getrocknet.

0.1485 g Sbst.: 0.1288 g CO₂, 0.0409 g H₂O. — 0.1371 g Sbst.: 48.9 ccm N (18°, 765 mm).

C₂H₃O₂N₃. Ber. C 23.8, H 3.0, O 41.5.
Gef. » 23.65, » 3.06, » 41.4^s.

Das Ergebniss der Analyse, sowie der Schmelzpunkt der Substanz, welcher bei 243° liegt, lässt keinen Zweifel an der Identität dieser Verbindung mit dem Urazol. —

Wird die wässrige Lösung des ursprünglichen Hydrazinkörpers mit Kupfersulfat versetzt, so entsteht eine schmutzig olivgrüne Fällung, welche beim Erhitzen sich unter Gasentwicklung in ein weissgrünes Pulver verwandelt. Behandelt man das Letztere mit heisser, verdünnter Salzsäure, so geht es mit gelber Farbe in Lösung, und beim Erkalten krystallisiren glänzende Nadeln von Urazol. —

Das bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den Stickstoff tricarbonester ausser dem eben beschriebenen Hydrazid entstehende Oel ist ziemlich sicher als Hydrazincarbonensäureester aufzufassen. Es zeigte bei 13 mm Druck einen Sdp. von 92°, war indessen nach den Ergebnissen der Analyse noch nicht völlig rein:

0.2370 g Sbst.: 0.3154 g CO₂, 0.1660 g H₂O. — 0.2498 g Sbst.: 56.4 ccm N (18.5°, 766,5 mm).

C₃H₈O₂N₂. Ber. C 34.62, H 7.69, N 26.92.
Gef. » 36.29, » 8.12, » 26.23.

Einwirkung von Chloressigester auf Natriumurethan.

Chloracetyl-urethan, CH₂Cl.CO.NH.COOC₂H₅.

20 g Urethan werden in 190 ccm absolutem Aether gelöst, 6 g Natriumdraht hinzugefügt und nach der Umwandlung in Natriumurethan mit 27 g Chloressigester versetzt. Unter ziemlich starker Erwärmung wandelt sich die weisse Natriumverbindung in eine leichter bewegliche, gelbe Masse um. Nach einigen Stunden säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, trennt die Schichten und äthert die saure Lösung noch zweimal mit ziemlich viel Aether aus. Die Auszüge werden vereinigt und abgedampft, wobei ein beim Abkühlen zum grossen Theil in schönen, weissen Nadeln erstarrendes Oel zurückbleibt. Die durch scharfes Absaugen von dem Oel befreite Krystallmasse (17 g) wird

zur Reinigung zweimal aus heissem Essigester umkrystallisirt. Man erhält so prächtige Prismen, welche scharf bei 130° schmelzen und zur Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden.

0.1802 g Sbst.: 0.2422 g CO_2 , 0.0810 g H_2O . — 0.2039 g Sbst.: 15.6 ccm N (20° , 771 mm).

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. C 36.25, H 4.83, N 8.46.

Gef. » 36.65, » 4.99, » 8.89.

Das Ergebniss der Analyse, der Schmelzpunkt und die Farbenreaction mit Eisenchlorid in schwefelsaurer Lösung beweisen die Identität der Verbindung mit dem auf anderem Wege gewonnenen Chloracetylurethan.

Natriumurethan und Oxalester.

50 g Urethan werden in 400 ccm absolutem Aether gelöst und durch 15 g Natrium in die Natriumverbindung verwandelt. Versetzt man die Letztere mit 86 g Oxalester, so findet lebhafte Erwärmung statt. Nachdem diese nachgelassen hat, überlässt man das Gemisch noch mehrere Stunden sich selbst und säuert dann mit verdünnter Schwefelsäure an. Hierbei scheidet sich ein Theil des Reactionsproductes krystallinisch aus. Man filtrirt am besten dieses ab und schüttelt das Filtrat wiederholt mit Essigester aus. Beim Verdampfen des Letzteren hinterbleibt ein Oel, welches noch reichliche Mengen von Krystallen abscheidet, die man abfiltrirt und nach dem Trocknen mit den zuerst erhaltenen vereinigt. Die Ausbeute beträgt etwa 40 g. In dem Filtrat sind grosse Mengen Oxalester und ausserdem noch andere Verbindungen enthalten, welche indessen nicht untersucht wurden. Das Hauptproduct schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 173° und ist mit dem von Hantzsch¹⁾ beschriebenen Oxalyldi-[amidoameisensäureäthylester] identisch.

0.1884 g Sbst.: 0.2867 g CO_2 , 0.0940 g H_2O . — 0.1651 g Sbst.: 16.8 ccm N (20° , 777 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$. Ber. C 41.38, H 5.17, N 11.98.

Gef. » 41.58, » 5.54, » 11.91.

Phenylessigester und Natriumurethan.

Phenacetyl-urethan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.CO.NH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Zu einer Suspension von 26 g Natriumurethan in 200 ccm absolutem Aether lässt man 32 g Phenylessigester hinzufliessen und schüttelt kräftig um. Unter schwacher Erwärmung verwandelt sich dabei die dicke, weisse Gallerte in eine leichter bewegliche, gelbe Masse. Nach etwa vierstündigem Digeriren bei gelinder Wärme versetzt man das Reactionsgemisch zunächst mit Wasser, hierauf mit verdünnter

¹⁾ Diese Berichte 27, 1250 [1894].

Schwefelsäure bis zur sauren Reaction und trennt die Schichten. Dann wird noch zweimal ausgeäthert und die vereinigten Aetherauszüge abgedampft. Das zurückbleibende, grünliche Oel erstarrt nach kurzer Zeit fast völlig zu einer dichten, weissen Krystallmasse, deren Gewicht nach sorgfältigem Abpressen etwa 33 g beträgt.

Zur Analyse wurde die Substanz aus heissem Wasser umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1971 g Sbst.: 0.4596 g CO₂, 0.1117 g H₂O. — 0.1800 g Sbst.: 0.4201 g CO₂, 0.1013 g H₂O. — 0.1807 g Sbst.: 10.8 ccm N (17°, 760 mm).

C₁₁H₁₃O₃N. Ber. C 63.76, H 6.28, N 6.76.
Gef. » 63.59, 63.65, » 6.29, 6.25, » 6.93.

Der Schmelzpunkt des Phenacetylurethans liegt bei 112° (corr. 113°). —

In kaltem Wasser ist die Verbindung nur wenig löslich, reichlich dagegen in heissem Wasser, aus dem sie in prächtig glänzenden langen, dünnen Prismen krystallisirt.

Auch von heissem Alkohol, Essigester und Chloroform wird der Körper in der Siedehitze leicht aufgenommen und beim Abkühlen in schönen Nadeln abgeschieden.

Da er sauren Charakter besitzt, löst er sich leicht in verdünnter Kalilauge auf; mit mehr concentrirter Lauge wird das Kaliumsalz als dicker Krystallbrei ausgefällt. Beim Erwärmen der alkalischen Lösung findet Zersetzung unter Bildung von Phenylessigsäure statt.

Phenylessigsäureimid, (C₆H₅.CH₂.CO)₂NH.

Phenacetylurethan wird etwa 6 Stunden auf 180° erhitzt, wobei ausser einer geringen Gelbfärbung keine sichtbare Veränderung eintritt. Beim Abkühlen wird die geschmolzene Masse wieder fest. Man presst sie auf Thon ab und krystallisirt den trocknen Körper aus siedendem Alkohol um. Zur Analyse wurde er bei 100° getrocknet.

0.0953 g Sbst.: 0.2649 g CO₂, 0.0053 g H₂O. — 0.1051 g Sbst.: 5.1 ccm N (20°, 753 mm).

C₁₆H₁₅O₂N. Ber. C 75.87, H 5.96, N 5.53.
Gef. » 75.80, » 6.33, » 5.50.

Aus der Analyse und dem bei 195° liegenden Schmelzpunkt folgt die Identität dieser Verbindung mit dem von Colby und Dodge¹⁾ aus Acetonitril und Phenylessigsäure dargestellten Phenylessigsäureimid.

¹⁾ Amer. Chem Journ. 13, 3 [1891].

Steigert man bei diesem Versuche die Temperatur auf 230° oder setzt das Erhitzen auf 180° längere Zeit fort, so scheiden sich unter lebhafter Gasentwicklung aus der heissen Flüssigkeit schwere Krystalle ab, welche sich durch ihre Reactionen als Cyanursäure zu erkennen gaben.

143. F. W. Küster und Max Grüters: Ueber den Zerfall von gelöster Soda in Kohlendioxyd und Natriumhydroxyd.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Kgl. Bergakademie zu Clausthal.]

(Eingegangen am 16. Februar 1903.)

Vor einigen Jahren hat der Eine von uns die Trennung von Baryum, Strontium und Calcium durch gemischte Carbonat- und Sulfat-Lösungen wechselnder Zusammensetzung von theoretischen Gesichtspunkten aus erörtert¹⁾ und auch bald darauf über Versuche Mittheilung gemacht, die zur Durchführung der Trennung in Angriff genommen worden waren²⁾. Diese Versuche konnten leider nicht zu Ende geführt werden, weil der betreffende Mitarbeiter (Hr. Bergreferendar Bösenberg) in eine andere Lebensstellung überging. Als dann die Versuche nach langer Pause wieder aufgenommen werden konnten, wurde zur Gewissheit, dass Störungen unbekannter Art die erforderlichen Reaktionsgleichgewichte nicht zur endgültigen Einstellung kommen liessen. Beim Suchen nach dem Wesen dieser Störungen wurde die Möglichkeit in Erwägung gezogen, dass Sodalösungen beim Kochen Kohlendioxyd verlieren. Theoretisch liegt diese Möglichkeit jedenfalls vor, denn es ist bekannt, dass Sodalösungen nicht unbeträchtlich hydrolysiert sind, also in dem entsprechenden Betrage die primären Carbonationen HCO_3' enthalten, und diese wieder setzen die Gegenwart von Kohlensäure und Kohlendioxyd voraus. In der Litteratur sucht man aber vergebens nach Angaben darüber, dass Soda in der That beim Kochen der Lösung Kohlensäure verliere; es ist im Gegentheil beobachtet worden, dass kochende Sodalösung aus der Luft nicht unbeträchtliche Mengen Kohlendioxyd unter Bicarbonatbildung aufnimmt. Noch unlängst hat Hr. Professor Lunge in Zürich laut freundlicher brieflicher Mittheilung diese Thatsache festgestellt.

Dieser Widerspruch zwischen Theorie und Erfahrung ist auch hier wieder nur ein scheinbarer. Ob Sodalösung aus der Atmosphäre

¹⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 22, 161 [1900].

²⁾ Verhandl. d. Gesellsch. Deutsch. Naturf. u. Aerzte 1899, 128.