

Demzufolge hat der Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft in der Sitzung vom 16. December 1904 den Beschluss gefasst, dass die dem Heft 1 des Jahrganges 1905 der »Berichte« lose beizugebende Tabelle nur die auf $O=16$ bezogenen Zahlen enthalten solle. Ebenso theilt der internationale Ausschuss in der Fussnote S. 12 seines Berichtes bereits mit, dass er die Abstimmung im nächsten Jahre berücksichtigen werde.

3. Arthur Michael: Phenylisocyanat als Reagens zur Feststellung der Constitution tautomerer Verbindungen¹⁾.

(Eingegangen am 7. November 1904; mitgetheilt in der Sitzung, am 14. November von Hrn. W. Marckwald.)

Im Jahre 1890 erschien eine Arbeit von Goldschmidt und Meissler, in welcher folgender Satz aufgestellt wurde²⁾: »Bei Reactionen tautomerer Verbindungen, welche sich unter dem Einfluss von Elektrolyten vollziehen, werden die Atomverschiebungen durch die freien Ionen veranlasst.« Es dürften daher zur Entscheidung der Constitution von tautomerer Körpern eigentlich nur solche Reagentien angewendet werden, bei welchen die elektrolitische Dissociation ausgeschlossen erscheint. Ein solches Mittel sollte im Phenylisocyanat vorliegen. Dieser Satz ist allgemein angenommen worden, und das Isocyanat als scheinbar zuverlässiges Reagens häufig in Anwendung gekommen.

Vor acht Jahren³⁾ wurde vorläufig, mitgetheilt, dass Natriumacet- und Natriumformyl-Essigester, d. h. Derivate, welche das Metall an Sauerstoff gebunden enthalten, mit Phenylisocyanat nicht *O*-, sondern *C*-Additionsproducte liefern. Da diese Resultate im Widerspruch mit obigem Satz stehen, so muss das Reagens in seiner Wirkungsweise einem

¹⁾ Die Drucklegung dieser Abhandlung ist durch den Umstand verzögert, dass die Correctur nach Amerika hin und zurück gesandt werden musste. In Folge dessen ist die den gleichen Gegenstand behandelnde Abhandlung der HHrn. Dieckmann, Hoppe und Stein (diese Berichte 37, 4627 [1904]) früher zum Abdruck gelangt. Redaction.

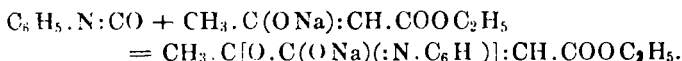
²⁾ Diese Berichte 23, 257 [1890]. Das Neue in den Speculationen Goldschmidt's ist nur seine Auffassung, wie solche Umlagerungen vor sich gehen. Dass dieselben zu Stande kommen, wurde bereits zwei Jahre vorher von mir (Journ. für prakt. Chem. [N. F.] 37, 473) in allgemeiner Weise und, im Falle des Acetessigesters, auch experimentell begründet.

³⁾ Diese Berichte 29, 1794 [1896].

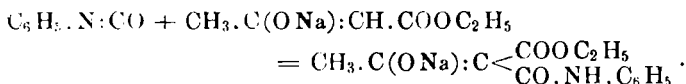
anderen Gesetz unterworfen sein; die weitere Verfolgung dieses Gegenstandes wurde daher nunmehr vom Standpunkt des Neutralisationsgesetzes¹⁾ ausgeführt:

Bei einer chemischen Vereinigung wird die Gesamtenergie der in Thätigkeit tretenden Atome um so vollständiger in gebundene Energie und Wärme verwandelt, je vollständiger sich die entgegengesetzten, atomaren Kräfte ausgleichen können. Jedes chemische System strebt zu derjenigen Anordnung, bei welcher das Maximum der chemischen Neutralisation erreicht wird²⁾.

Nach der üblichen Auffassungsweise sollte die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Natriumacetessigester in folgender Weise vor sich gehen:



Ein solcher Verlauf der stark exothermischen Reaction ist jedoch nach dem Neutralisationsgesetz unmöglich, denn das schon im Natriumacetessigester unvollkommen neutralisirte Metall wäre im Additionsproducte durch einen Phenylurethanrest abgesättigt, d. h. durch ein Radical, das an Acidität dem Acetessigesterrest weit nachsteht. Handelt es sich bei dieser Einwirkung um eine glatte Addition, so muss, dem obigen Gesetz gemäss, das Natriumderivat einer Verbindung von stärkerer Acidität als Acetessigester gebildet werden²⁾:



Die aus dem Natriumderivat freigemachte Substanz erwies sich in der That als von bedeutend stärker saurer Natur als Acetessigester.

Bekanntlich wird Phenylisocyanat durch verschiedene chemische Mittel zum Triphenylisocyanat vom Schmp. 274° polymerisirt — eine Umwandlung, die sogar durch Erhitzen desselben mit Kaliumacetat auf 100° bewerkstelligt werden kann³⁾. Wie gering überhaupt die Tendenz des Isocyanats zur Bildung eines Natriumderivates des Phenylurethans ist, geht aus dem Verhalten des Reagens gegen Natriumäthylat in Gegenwart von Aether hervor; es gelang, auch auf

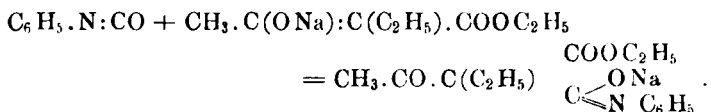
¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [N. F.] 60, 293; 68, 489.

²⁾ Es wird bei dieser Umsetzung, wie auch in anderen analogen Fällen, von der Möglichkeit abgesehen, dass sich das Metall zunächst an den Sauerstoff des Isocyanats addirt und ein labiles Product bildet, welches sich dann sofort exothermisch umlagert.

³⁾ Hofmann, diese Berichte 18, 3225 [1895].

diesem Wege dieselbe, unter bedeutender Wärmeentwicklung vor sich gehende Polymerisation glatt zu bewirken.

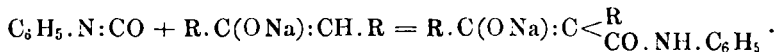
Das Verhalten von Natrium-äthylacetessigester zeigt, dass auch in diesem Falle das Bestreben zur Bildung eines Natriumphenylurethanderivats nicht vorhanden ist. Ein glatter Additionsvorgang konnte hier überhaupt nicht unter Entstehung des Natriumderivates eines sauren C-Productes vor sich gehen, denn in diesem Falle würde sich das Natriumderivat eines Anilids bilden:



Dem ungenügend neutralisirten Zustand des Metalls entsprechend, handelt es sich um eine sehr energische Einwirkung; neben sehr viel Triphenylisocyanat entsteht, allerdings in kleiner Menge, das Natriumderivat einer ziemlich stark sauren Substanz, welches aber durch einen tiefgehenden Zerfall des Esters gebildet wird.

Die angeführten Beispiele sind typische Fälle für das Verhalten des Phenylisocyanats gegen die in Betracht kommenden Natriumverbindungen. Besitzt das Natriumderivat eine derartige Constitution, dass das Isocyanat unter Bildung eines Additionsproductes einwirken kann, in welchem das Metall besser als in der Muttersubstanz neutralisirt wird, so geht dieser Vorgang von statten, und zwar um so leichter, je reicher an potentieller Energie das Metall des Natriumderivats ist. Ist dieser Vorgang constitutiv ausgeschlossen, so findet Polymerisation des Isocyanats statt, und, wenn das Metall im angewandten Körper reich an freier Energie ist, kann nebenbei auch eine weitgehende Spaltung des Moleküls, unter Entstehung eines Natriumsalzes, vor sich gehen.

Malonsäureester, Benzoyl-essigester, Formyl-essigester und Diacetylmethan gehören zum Acetessigestertypus; die beiden ersten Verbindungen sind weniger, die letzteren stärker sauer als Acetessigester. Auf die entsprechenden Natriumderivate wirkt Phenylisocyanat um so schwieriger ein, je saurer die Muttersubstanz ist, und der Vorgang spielt sich in allen Fällen auf normale Weise ab:



Aethyl-malonsäureester, α -Formyl-propionsäureester und Formyl-phenyl-essigsäureester reihen sich constitutiv dem Aethylacetessigester an, jedoch sind die letzteren Ester von bedeutend stärker saurer Natur. Auf Natriumäthylmalonester wirkt das Isocyanat sehr heftig ein; im Vergleich zu dem Resultat bei der Anwendung von Natriumäthylacetessigester wird aber etwas weniger Tri-

phenylisocyanat und entsprechend mehr von dem bereits erwähnten, durch tiefgehenden Zerfall entstehenden Natriumsalz gebildet.

α -Formyl-propion- und Acetessig-Ester sind etwa von gleicher Acidität; diesen Verhältnissen entsprechend, wird das Natriumderivat des Ersteren leicht von Isocyanat angegriffen, aber es tritt hier nur eine Polymerisation des Reagens ein. Das gleiche Resultat erhält man bei der Anwendung des Natriumderivats des noch stärker sauren Formyl-phenyl-essigesters, nur geht der Vorgang langsamer vor sich.

Goldschmidt und Meissler¹⁾ haben bei ihrer Untersuchung verschiedene Keto- resp. Hydroxyl-Verbindungen mit Isocyanat auf höhere Temperaturen erhitzt und diejenigen Substanzen, welche Additionsproducte lieferten, ohne weiteres als Hydroxylderivate angesprochen. Kurze Zeit nachher habe ich²⁾ darauf hingewiesen, dass, wegen der Ausführung der Versuche bei hoher Temperatur, diese Schlüsse sehr fraglich sind, und auch darauf aufmerksam gemacht, dass Phenylisocyanat auf die Gruppe $\text{CO}\cdot\text{CH}_2$ einwirken kann, wenn deren Wasserstoffatome sich in einem gegen Isocyanat reactionsfähigen Zustande befinden. Gelegentlich der Untersuchung über die Formyl-phenyl-essigester hat W. Wislicenus³⁾ angegeben, dass sich das α -, nicht aber das β -Derivat bei Zimmertemperatur mit Isocyanat zu einem Urethanproduct verbindet⁴⁾. Seit dieser Zeit gilt das Isocyanat als

¹⁾ Diese Berichte 23, 253 [1890].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [N. F.] 42, 19 [1890].

³⁾ In meiner vorläufigen Mittheilung (diese Berichte 29, 1794 [1896]) wird angegeben, dass Isocyanat bei 100° auf Formylpropionester und bei 140° auf Acetessigester unter Bildung von stickstoffhaltigen, hochsiedenden Additionsproducten einwirkt. Die Fortsetzung dieser Versuche zeigte jedoch, dass sich der Vorgang auch schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht, und dass aus letzterem Ester dasselbe β -Product entsteht, welches aus Na-Acetessigester gewonnen wird. Da diese Beobachtung nicht mitgetheilt wurde, ist es das Verdienst von Behrend und Meyer (diese Berichte 33, 623 [1900]), diese Addition zuerst bewiesen zu haben. Etwas später zeigte Dieckmann (ebenda 33, 2002 [1900]), dass die Reaction bereits bei Zimmertemperatur vor sich geht. Die vorliegende, noch unvollendete Untersuchung wird jetzt mitgetheilt, da das mir vor einigen Tagen zugegangene Heft der Berichte auf S. 3370 eine Arbeit von Dieckmann bringt, in welcher angedeutet wird, dass der Verfasser zum Theil dieselben Versuche ausgeführt hat wie ich.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 291, 198 [1896]. Meine Beobachtungen über diesen Gegenstand stimmen keineswegs mit denen von Wislicenus überein. α - und β -Formyl-phenyl-essigester verbinden sich leicht mit Isocyanat unter Bildung von bei 59° resp. 116° schmelzenden Additionsproducten. Da der niedrig

sicheres Reagens zur Unterscheidung der Frage, ob Enol- oder Keto-Tautomerie bei einem Körper vorliegt, wenn man die von Wislicenus angegebenen Bedingungen innehält. Diese Annahme ist unhaltbar, da Phenylisocyanat und Acetessigester sich glatt zu demselben *C*-Product verbinden, das man auch mittels Natriumacetessigester gewonnen hat. Die weitere Bearbeitung dieses Gegenstandes ergab folgende Resultate: Acetophenon, Aethyl-malonsäureester und Malonsäureester, sowie Aethyl-acetessigester reagiren nicht, selbst beim Erhitzen auf 100°; dagegen vereinigen sich Benzoyl-essigester, Dibenzoylmethan, Formyl-campher, α -Formyl-propionsäureester und Diacetylmethan mit dem Reagens zu *C*-Additionsproducten, und zwar um so leichter, je stärker sauer die angewandte Verbindung ist.

Von besonderem Interesse sind die Eigenschaften des Isocyanat-Benzoylessigester-Productes. Es stellt eine neutrale Verbindung dar, die von Alkali erst beim Erwärmen und auch dann nur langsam aufgenommen wird. Durch Fällung der alkalischen Lösung mit Säure erhält man einen Körper, der bedeutend saurer als Benzoylessigester ist und sich beim Stehen in das ursprüngliche, neutrale Tautomere verwandelt. Dieselbe saure Substanz wird auch aus dem Einwirkungsproduct vom Isocyanat auf Natrium-benzoylessigester gewonnen. Offenbar handelt es sich hier um dieselben Verhältnisse, die Claisen so treffend bei gewissen Triacylmethanen geschildert hat. Das Monoanilid des Benzoylmalonesters enthält eine Methingruppe, die unter dem unmittelbaren Einfluss von drei schwach negativen Radicalen steht, und wie beim Tribenzoylmethan stellt die Ketoform das beständige Derivat dar:



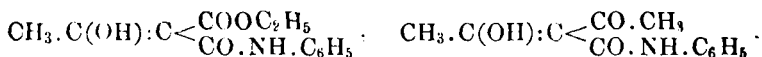
Auch bei dem Isocyanat-Dibenzoylmethan-Product liegen dieselben Verhältnisse vor. Diese Verbindung ist schon von J. Wislicenus erhalten worden, und, da sie für ein Phenylurethanderivat angesehen wurde, hat Wislicenus das bekannte Dibenzoylmethan als Enol-Derivat aufgefasst, während ein aus Benzalacetophenon gewonnenes Isomeres die Keto-Verbindung darstellen sollte¹⁾. Das Additionspro-

schmelzende Körper sofort beim Erhitzen auf 100° und langsam bei gewöhnlicher Temperatur in das Isomere übergeht, so kam es, dass Wislicenus letzteres als α -Derivat auffasste. Offenbar sind die Wislicenus'schen Schlüsse bezüglich der Constitution der Ester nicht mehr haltbar. Es soll über diese Versuche in der nächsten Zeit berichtet werden.

¹⁾ Ann. d. Chem. 308, 219 [1899]. Vor kurzem erschien eine Arbeit von Ruhemann und Watson (Journ. chem. Soc. 85, 456 [1904]), in welcher bewiesen wird, dass dem vermeintlichen neutralen Dibenzoylmethan eine andere empirische Zusammensetzung zukommt.

duct ist in Alkali unlöslich; erhitzt man ein solches Gemisch, so geht es in Lösung, und Zusatz von Säure liefert nunmehr eine Substanz von entschieden saurer Natur, die beim Stehen in die ursprüngliche neutrale Verbindung zurückgeht. Es sind dies Eigenschaften, welche die von Wislicenus angenommene Uretban-Constitution des Körpers ausschliessen: derselbe stellt ein C-Derivat und das Dibenzoylmethan ein Diketo-Derivat dar.

Benzoylessigester und Dibenzoylmethan sind bedeutend weniger sauer als Acetessigester und Diacetylmethan; da die Isocyanat-Additionsproducte letzterer Verbindungen nur in den sauren Formen auftreten, so folgt aus der Claisen'schen Regel, dass die Neigung zur Enolform um so mehr hervortritt, je negativer die mit dem C verbundenen Acylreste sind, dass dieselben mithin Enol-Derivate darstellen¹⁾:



Aus obigen Resultaten geht hervor, dass vom Benzoylessigester bis zum Diacetylmethan die Leichtigkeit der Addition von Isocyanat mit dem Wachsthum der sauren Eigenschaften des angewandten Körpers zunimmt, und vom Standpunkt der üblichen Auffassungsweise wäre vorauszusetzen, dass dieses Verhältniss mit zunehmender Acidität solcher Ketoproducte bestehen bleiben würde. Es ist dies jedoch keineswegs der Fall; schon mit dem Oxalessigester erreicht man eine Stufe der Acidität, bei der die Addition nur träge vor sich geht; die Triketone sind gegen die Einwirkung noch mehr geschützt. Enol-acetyldibenzoylmethan z. B., welches nach Claisen, unter 85° als Enolkörper besteht, wird bei dieser Temperatur nicht angegriffen, und auch nicht bei 100°, wobei es sich nun um die Ketoform handelt. Enol-diacetylbenzoylmethan, das stärker sauer ist, wird beim längeren Erhitzen auf 100° nicht verändert, und erst bei 150° wird die Einwirkung eine vollständige.

Es zeigt sich daher, dass die Leichtigkeit der Addition des Isocyanats an Polyketone nicht nur durch die Ansammlung von Ketogruppen herabgedrückt werden kann, sondern dass auch die Hydroxylgruppe in Enol-Derivaten geschützt wird²⁾. Diese auffallenden That-

¹⁾ Die Bedeutung der vorliegenden Beobachtungen zur Tautomeriefrage soll später besprochen werden.

²⁾ Bei anderen Körpergruppen sind diese Verhältnisse schon lange bekannt. Nach Gumpert (Journ für prakt. Chem. [N. F.] 31, 120 [1885]) z. B., verbindet sich Phenol leicht, Pikrinsäure selbst nicht beim Erhitzen auf 180° mit dem Isocyanat. Es ist bemerkenswerth, dass Goldschmidt solche Thatsachen bei seinen theoretischen Betrachtungen nicht berücksichtigte.

sachen sind vom Standpunkt des Neutralisationsgesetzes aus verständlich. Findet eine Addition an $C_6H_5.N:CO$ statt, so müssen die freien Energien der ungesättigten Atome (NCO) derart sein, dass sie die Verwandtschaft von H zu R des Addenden RH überwinden können; dem Neutralisationsgesetze gemäss wird, je vollständiger sich die entgegengesetzten Energien ausgleichen können, die Gesamtenergie der Atome um so vollständiger in gebundene Energie und Wärme übergehen, daher das Additionsproduct um so stabiler sein. Als drittes Moment ist in Betracht zu ziehen, dass die Einführung von Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Radicalen an die Stelle von Wasserstoffatomen einer organischen Verbindung stets die Festigkeit der Bindung des Wasserstoffs mit den nichtmetallischen Atomen des Moleküls wie auch die Festigkeit der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen herabdrückt. Im Acetophenon ist der Wasserstoff der Methylgruppe zu fest gebunden, als dass eine Addition leicht vor sich gehen könnte; ersetzt man aber ein solches Atom durch $COOC_2H_5$, so bedarf es weniger Energie, um eines der übrigbleibenden Wasserstoffatome vom Kohlenstoff zu trennen. Da nun der basische Antheil ($C_6H_5.NH.$) des Additionsproductes [$C_6H_5.NH.CO.CH(CO C_6H_5).COOC_2H_5$] durch eine ziemlich stark negative Acylgruppe gut neutralisirt¹⁾ wird, so sind die Bedingungen für eine leichte Einwirkung erfüllt. Die Resultante der die Addition begünstigenden Verhältnisse steigt mit Zunahme der Acidität des Addenden zu einem Körper von etwa den sauren Eigenschaften des Diacetylmethans²⁾. Bei der Anwendung von noch stärker sauren Addenden findet eine Abnahme der Resultante statt, da durch die Ansammlung der Acylgruppen die Verwandtschaft von H zu N und von R zu C stark herabgesetzt wird und $C_6H_5.NH.$ zu geringe Basicität besitzt, um einen so sauren Acylrest ausgleichen zu können³⁾.

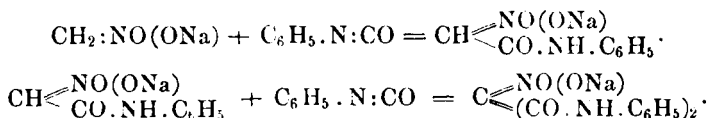
Vorläufige Versuche über das Verhalten einiger substituierter Phenole gegen Isocyanat zeigten, dass die schützende Wirkung von der Stellung und Natur der Substituenten abhängig ist.

1) Wenn Phenylisocyanat auf Benzoylessigester unter Bildung eines Urethanderivates einwirken würde, so wäre $C_6H_5.NH.$ durch den weit weniger sauren Kohlensäurerest ausgeglichen.

2) Dass die Stabilität des Aethylacetessigesters gegen Isocyanat nicht gänzlich constitutiv sein kann, geht aus der leichten Bildung von Additionsproducten mit ähnlich constituirten, aber stärker sauren Verbindungen, wie α -Formylpropionester und Formylcampher, hervor.

3) Diese Auffassungswaise ist allgemein bei anorganischen und organischen Additionsvorgängen durchführbar. Es soll in der nächsten Zeit über andere, vom gleichen Standpunkt aus experimentell ausgearbeitete, chemische Reactionen berichtet werden. Vergl. diese Berichte 33, 3740 [1900]; 34, 4028 [1901]; Journ. für. prakt. Chem. [N. F.] 60, 292; 68, 487.

Bekanntlich gelingt die Synthese von *C*-Derivaten aus Natrium-Nitromethan und Alkyl- oder Acyl-Haloiden nicht; solche Verbindungen entstehen indessen bei der Einwirkung von Isocyanaten. Mit Phenylisocyanat geht die Umsetzung unter Bildung eines mono- und nebenbei auch eines di-substituirten *C*-Productes vor sich:



Es liegt in diesem Falle die Möglichkeit vor, dass das Natrium, in Folge Entstehung von stärker sauren Verbindungen als Isositromethan, besser neutralisirt wird. Beim Kalium-Trinitromethan ist ein solches Verhältniss ausgeschlossen und, da das Metall im Ausgangsproduct schon gut neutralisirt ist, gelingt es nicht, eine Addition zu bewirken, und das Reagens erweist sich auch als stabil gegen das Salz. Hantzsch¹⁾ hat auf die Indifferenz von Phenylnitromethan gegen Phenylisocyanat bei gewöhnlicher Temperatur hingewiesen, und die Nitroalkane verhalten sich analog; sogar bei 100° findet keine Einwirkung statt. Es übt daher die so stark negative Nitrogruppe etwa die gleiche schützende Wirkung aus wie drei Acylreste.

Die vorliegenden experimentellen Ergebnisse sind in einer andern Richtung von theoretischer Bedeutung. Der Versuch, die sogenannten „anormalen Reactionen“ auf Ionisirung zurückzuführen, fand in den Goldschmidt'schen Untersuchungen eine anscheinende Bestätigung; nachdem aber das Experiment nunmehr die Unrichtigkeit dieser Schlüsse bewiesen hat, ist auch jene viel verbreitete Annahme²⁾ unhaltbar geworden. Man wird vergebens bei organischen Reactionen nach einer einzigen Thatsache suchen, die zur Bestätigung der Ansicht von einer Theilnahme der mysteriösen Ionen herbeigezogen werden könnte. Der Kernpunkt dieser Frage liegt aber eigentlich darin, dass die sogenannten anomalen Reactionen nur vom Standpunkt der jetzigen, rein schematischen, chemischen Theorien unter jener Rubrik einzureihen sind. Vom Gesichtspunkt der Energieverhältnisse und des Neutralisationsgesetzes aus, handelt es sich nicht um anomale, sondern um gesetzmässige Vorgänge³⁾.

¹⁾ Diese Berichte 32, 586 [1899].

²⁾ Vergl. W. Wislicenus, Ann. d. Chem. 291, 196; Knorr, ebenda 293, 35; Hantzsch, diese Berichte 32, 586 [1899].

³⁾ Als Beispiel mag die vorliegende Untersuchung dienen. Die Additionsversuche mit Phenylisocyanat sind deshalb so augenfällige Illustrationen des Neutralisationsgesetzes, weil die Synthesen zur Bildung einer einzigen Ver-

Experimenteller Theil.

I.

Natriumäthylat und Phenylisocyanat.

0.57 g bei 200° getrocknetes Natriumäthylat wurden mit 4 ccm trockenem Aether übergossen, das Gemisch mit Wasser abgekühlt und 1 g mit 4 ccm Aether verdünntes Isocyanat zugefügt. Nach zehn Minuten war das Isocyanat aufgebraucht; das Äthylat hatte beträchtlich an Volumen zugenommen und war in etwas gelblich gefärbte, kleine Prismen verwandelt. Es wurde abfiltrirt, der Niederschlag mit Aether ausgewaschen, getrocknet und mit Essigsäure-haltigem Wasser ausgezogen. Der Rückstand wurde zweimal aus Eisessig krystallisirt.

0.1296 g Subst.: 0.3357 g CO₂, 0.0552 g H₂O.

C₂₁H₁₅O₃N₃. Ber. C 70.5, H 4.2.

Gef. » 70.6, » 4.7.

Die Substanz schmolz bei 274–275° und stimmte in jeder Beziehung mit dem von Hofmann¹⁾ beschriebenen Triphenylisocyanat überein. Bei der Ausführung dieses Versuches ist zu beachten, dass die angegebenen Quantitäten der Reagentien, sowie alle Einzelheiten der Vorschrift genau befolgt werden müssen, sonst kann auch Phenylurethan als Product auftreten.

Natrium- und Kupfer-Acetessigsäureäthylester und Phenylisocyanat.

Zu einer Lösung von Natriumacetessigester in absolutem Alkohol wurde das Aequivalentgewicht vom Isocyanat tropfenweise zugelassen; das Gemisch erwärmte sich stark, indem sich ein voluminöser, weisser Niederschlag ausschied. Nach mehrstündigem Stehen wurde abfiltrirt, das alkoholische Filtrat mit Säure neutralisirt und, nachdem es im Vacuum eingeeengt war, mit Wasser verdünnt. Das ausgeschiedene Oel wurde mit Aether extrahirt; nach dem Verdunsten des Aethers erstarrte der Rückstand zu einer krystallinischen Masse, die sich als Phenylurethan erwies. Der Niederschlag wurde mit Wasser ausgezogen, die Lösung von kleinen Mengen eines weissen Körpers abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt, wobei sich abermals ein weisser Körper ausschied. Durch dreimalige Krystallisation aus heissem Alkohol erhält man denselben in Gestalt grosser, bei 57° schmelzender Prismen.

bindung führen. Auch ein anderes Princip findet in diesen Versuchen ein gutes Beispiel, dass nämlich, soweit wie möglich, die Theorie auf einfache chemische Vorgänge gegründet werden sollte.

¹⁾ Diese Berichte 3, 268 [1870].

Vorteilhafter ist es, die Operation in Gegenwart von absolutem Aether auszuführen, da hierdurch die Bildung des Phenylurethans vermieden wird. Acetessigester wurde, in 6 Theilen Aether gelöst und mittels Natriumdrahts in das Natriumderivat verwandelt; dann wurde unter Umrühren tropfenweise mit Isocyanat versetzt. Die Umsetzung geht unter Wärmeentwicklung rasch von statten. Durch Behandlung des Niederschlages mit Säure, liess sich der gleiche Körper wie oben in guter Ausbeute gewinnen.

0 1541 g Sbst.: 0.3534 g CO₂, 0.0860 g H₂O.

C₁₃H₁₅O₁N. Ber. C 62.6, H 6.0.

Gef. » 62.5, » 6.1.

Auch auf Cu-Acetessigester wirkt das Isocyanat bei gewöhnlicher Temperatur ein; da aber Kupfer weit besser als Natrium durch Acetessigester neutralisirt wird, so geht die Umsetzung erheblich langsamer vor sich.

Zu einer Suspension von 1.35 Th. des Cu-Derivates in 4 Th. trockenem Aether wurde 1 Th. Isocyanat hinzugefügt. Das Gemisch war zunächst flüssig, wurde aber nach kurzem Stehen breiartig, ohne dass sich dabei Wärme entwickelte¹⁾. Beim Stehen setzte sich der Niederschlag allmählich als dichte Masse ab, indem die Farbe des Salzes bedeutend heller wurde. Das erhaltene, undeutlich krystallisirte, grauweisse Salz wurde mit Aether ausgewaschen und im Vacuum getrocknet.

0.3010 g Sbst.: 0.0459 g Cu.

C₂₆H₂₈O₈N₂Cu. Ber. Cu 12.2. Gef. Cu 11.4.

Das Derivat konnte nicht weiter gereinigt werden, da es in heissem Wasser und anderen Lösungsmitteln unlöslich ist. Das Kupfer war schwierig zu entfernen; um ein metallfreies Product zu gewinnen, musste ich das Salz dreimal mit concentrirter Salzsäure auf 40° erwärmen. Das Product erwies sich dann als identisch mit dem aus Natriumacetessigester gewonnenen Körper.

Der Beweis, dass es sich bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf Natrium- und Kupfer-Acetessigester um die Bildung eines (-Derivates handelt, wurde durch Abbau des Körpers zu Acetanilid erbracht.

Zu einer Lösung von 4 g Substanz in 15 g Alkohol wurde die Lösung von 1 g Aetzkali in Wasser hinzugefügt. Nach dreitägigem Stehen wurde das Gemisch mit Wasser verdünnt, angesäuert und einmal mit Aether ausgezogen, wodurch ein gelbes, amorphes Product entfernt wurde. Die wässrige Lösung wurde dann im Vacuumexsiccator stark eingeeengt, worauf der durch mehrmaliges Extrahiren derselben erhaltene, ätherische Auszug beim Ab-

¹⁾ Es soll diese Umsetzung weiter untersucht werden, um Gewissheit zu erhalten, ob sich dabei ein Zwischenproduct bildet oder nicht.

dampfen 1.2 g einer Substanz zurückliess, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein gewonnen wurde. Dieselbe stellte grosse, glänzende, bei 132° schmelzende Prismen dar und stimmte in ihren Eigenschaften mit dem auf anderem Wege erhaltenen sauren Anilid der Malonsäure überein¹⁾.

0.3234 g Subst.: 22 ccm N (15.5°, 752 mm).

$C_9H_9O_3N$. Ber. N 7.8. Gef. N 7.9.

Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, zerfiel der Körper glatt in Kohlensäure und Acetanilid.

Natrium-malonsäureäthylester und Phenylisocyanat.

Die Reaction kann mit Anwendung einer, nach der Conrad-Limpach'schen Methode dargestellten, alkoholischen Lösung des Natriumderivats ausgeführt werden; es bildet sich dabei aber etwas Phenylurethan. Auf Natriummalonester, in Aether dargestellt, wirkt das Isocyanat sehr heftig ein; man fügt daher das Reagens langsam unter Abkühlung hinzu. Das sich bildende, weisse Salz wurde mit Wasser, zu welchem etwas Natron zugesetzt war, mehrmals extrahirt, wobei alles in Lösung ging. Der durch Behandlung der Lösung mit Kohlensäure erhaltene Körper wurde durch Krystallisiren aus Weingeist gereinigt.

0.1847 g Subst.: 0.4068 g CO_2 , 0.1026 g H_2O . — 0.2029 g Subst.: 0.4447 g CO_2 , 0.1200 g H_2O .

$C_{14}H_{17}O_5N$. Ber. C 60.2, H 6.1.
Gef. » 60.0, 59.9, » 6.2, 6.5.

Die Verbindung stellt lange, weisse, prismatische Nadeln dar, die bei 126° schmelzen. In kaltem Wasser sind sie unlöslich, auch von heissem Wasser werden sie nur spärlich aufgenommen; dagegen sind sie ziemlich gut in heissem, weit weniger in kaltem Alkohol löslich. Aus dem Verhalten des Anilids gegen wässriges Natron lässt sich eine Vorstellung über den acidificirenden Einfluss der Gruppe $CO.NH.C_6H_5$ gewinnen. Versucht man, das bei der Synthese erhaltene Natriumderivat mit reinem Wasser in Lösung zu bringen, so bemerkt man, dass nur ein Theil desselben in Lösung geht, und dass sich beim kurzen Stehen des klaren Filtrats ein weisser Körper abscheidet, welcher beim Zusatz von Natronlauge wieder in Lösung geht. Auch das freie Anilid ist nicht vollständig durch wässrige Natronlauge in Lösung zu bringen, wenn man die Substanzen im äquivalenten Verhältniss anwendet. Aus diesem Verhalten geht hervor, dass das Natriumderivat durch Wasser zum Theil dissociirt wird, daher nur bei

¹⁾ Freund, diese Berichte 17, 133 [1884]; Rügheimer, ebenda 253; Seifert, ebenda 18, 1359 [1885].

Gegenwart von überschüssigem Alkali völlig in Lösung bleiben kann. Da Natriumacetessigester nicht durch Wasser zersetzt wird, so üben COOC_2H_5 und $\text{CO.NH.C}_6\text{H}_5$ zusammen eine geringere acidificirende Wirkung aus als $\text{CH}_3.\text{CO}$. Die Structur der Verbindung wurde durch Behandlung derselben mit alkoholischem Kali bewiesen, wobei Malonanilidsäure gewonnen wurde.

Natrium-benzoylessigsäureäthylester und Phenylisocyanat.

Das Metall im Natriumbenzoylessigsäureester ist besser als im Natriummalonsäure-, aber schlechter als im Natriumacetessigsäure-Ester neutralisirt; dem entspricht das Verhalten des Körpers gegen Isocyanat, von welchem er leichter als letzteres und schwieriger als ersteres Natriumderivat angegriffen wird.

10 g des Esters, in 80 ccm absolutem Aether gelöst, wurden durch Natriumdraht in das Natriumderivat verwandelt. Zum abgekühlten Gemisch wurden dann 6.4 g mit dem doppelten Volumen Aether verdünntes Isocyanat nach und nach zugesetzt. Es fand sofort eine Einwirkung statt, und nach Vollendung des Zusatzes bestand das Gemisch aus einem dicken Brei. Der Niederschlag nahm bald eine gelbliche Farbe an und erschien nach einer Stunde citronengelb; gleichzeitig wurde er von dichterem Structur und schied sich allmählich am Boden des Gefässes ab. Nach mehrstündigem Stehen wurde abfiltrirt, der Niederschlag mit Aether ausgewaschen und mit Wasser ausgezogen, wodurch er bis auf einen kleinen Rückstand aufgelöst wurde. Beim Durchleiten der Kohlensäure durch die wässrige Lösung wurden 6 g einer etwas gelblich gefärbten Verbindung erhalten, die durch Behandlung mit Thierkohle und zweimaliges Krystallisiren aus Alkohol rein erhalten wurde.

0.1577 g Subst.: 0.4024 g CO_2 , 0.0795 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 69.4, H 5.5.

Gef. » 69.6, » 5.6.

Das Additionsproduct scheidet sich aus Alkohol in Form weisser, prismatischer Nadeln ab, die in Wasser und heissem Petroläther unlöslich, in Alkohol und Benzol in der Kälte mässig, in der Wärme aber leicht löslich sind. Dieselben schmelzen, nach geringem, vorherigem Erweichen, bei 145—146°. Das Product verhält sich gegen Alkalien wie eine neutrale Substanz; erwärmt man aber ein solches Gemisch, so tritt allmählich Lösung ein, und auf Zusatz von Säure fällt dann ein weisser Körper heraus. Derselbe ist vom Ausgangsproduct verschieden, da er leicht von Alkalien, Ammoniak, selbst von Natriumcarbonat, aufgenommen wird. Beim Aufbewahren findet eine Rückverwandlung in das neutrale Tautomere statt — eine Aenderung, die sofort beim Erhitzen, sowie beim Krystallisiren aus Alkohol vor sich geht. In diesen Verhältnissen liegt der Beweis, dass sich Natrium-

benzoylessigester und Phenylisocyanat zu einem C-Derivat vereinigen, dessen Muttersubstanz das Monoanilid des Benzoylmalonesters darstellt, sowie, dass dieses Anilid in zwei tautomeren Formen existiren kann, von welchen nur die Ketoform beständig ist.

Natrium-diacetylmethan und Phenylisocyanat.

Im Vergleich zum Acetessigester vermag Diacetylmethan die positive Energie des Natriums bedeutend besser auszunützen; von seinem Natriumderivat liess sich daher voraussehen, dass es sich träger gegen Isocyanat verhalten würde.

Zu 1.9 g Natriumdraht und 50 g trockenem Aether wurden nach und nach 8.2 g Diacetylmethan zugefügt, indem beim Nachlassen der Einwirkung die weisse Kruste des Salzes mechanisch vom Draht entfernt wurde. Nach einem Tage wurde die geringe Quantität des unverbrauchten Natriums herausgenommen und portionsweise ein Gemisch von 8.2 g Isocyanat und 15 g Aether zugesetzt. Es fand eine mässige Einwirkung statt, wobei das Natriumderivat eine gelbliche Farbe annahm. Nach fünftägigem Stehen war noch etwas Isocyanat vorhanden; zur Vollendung der Reaction wurde das Gemisch deshalb zwei Stunden am Rückflusskühler erwärmt¹⁾. Der körnig-krystallinische Niederschlag (19 g) wurde abfiltrirt, mit Aether ausgewaschen, im Vacuum getrocknet und mit einem Ueberschuss von Essigsäure gut zerrieben. Der abfiltrirte und ausgewaschene Körper wurde aus heissem Alkohol und dann zweimal aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisirt.

0.1285 g Subst.: 0.3014 g CO₂, 0.0700 g H₂O.

C₁₂H₁₃O₃N. Ber. C 65.7, H 5.9.

Gef. » 66.0, » 6.1.

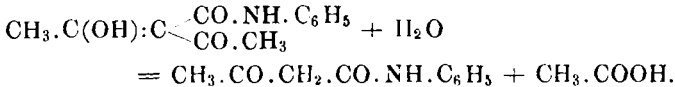
Der Körper scheidet sich aus heissem Wasser in prismatischen Nadeln, aus Tetrachlorkohlenstoff in kleinen Prismen ab, die bei 118—120° schmelzen. Das Product löst sich ziemlich leicht in kaltem Alkohol und heissem Tetrachlorkohlenstoff, weniger in Aether und heissem Wasser. Von Alkalien und Natriumcarbonat wird es leicht aufgenommen, aber durch Kohlensäure aus der Lösung nicht wieder gefällt. Es scheint nur in der Enolform existiren zu können, denn es wurde ohne Erfolg versucht, ein neutrales Tautomeres zu gewinnen.

Die Constitution des Körpers wurde durch sein Verhalten gegen Alkali bewiesen. Als derselbe mit einer 10-procentigen Kalilösung (auf 1 Mol. der Substanz 2 Mol. Kalilauge) nicht länger als eine halbe Stunde im Wasserbade erhitzt wurde, entstanden wenig Anilin und Spuren von Isonitril; beim Durchleiten von Kohlensäure durch das Filtrat fiel ein Körper heraus, welcher durch Krystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten wurde.

¹⁾ Auch bei dieser Umsetzung scheint beim kürzeren Stehen eine intermediäre Substanz zu entstehen. Die Reaction soll weiter untersucht werden

0.1206 g Sbst.: 0.2998 g CO₂, 0.0694 g H₂O.
 C₁₀H₁₁O₂N. Ber. C 67.8, H 6.2.
 Gef. » 67.8, » 6.4,

Ausser in der Zusammensetzung, stimmte der Körper auch in allen seinen anderen Eigenschaften mit dem von Knorr¹⁾ beschriebenen Acetessigsäureanilid überein:



Natrium-formylessigester und Phenylisocyanat.

10 g des Natriumderivats wurden mit 30 g trockenem Aether übergossen und 6.8 g Isocyanat hinzugesetzt. Das Gemisch erwärmte sich merklich, sodass es zweckmässig erschien, dasselbe mit Wasser abzukühlen. Nach fünftägigem Stehen waren nur noch Spuren von Isocyanat vorhanden; der weisse Niederschlag (16 g) wurde abfiltrirt, mit Aether ausgewaschen und mit wenig kaltem Wasser extrahirt. Zusatz von Säure zum wässrigen Auszug gab kleine Mengen eines dicken Oels, welches nicht untersucht wurde, da es nicht gelang, dasselbe zu reinigen. Der in Wasser unlösliche Theil wurde mit der achtfachen Menge heissem, absolutem Alkohol ausgezogen und vom geringen Rückstand abfiltrirt. Beim Stehen schied sich ein weisses, krystallinisches, in Wasser mässig lösliches Natriumderivat ab.

0.5858 g (im Vacuum getrockn.) Sbst.: 0.1385 g Na₂SO₄.
 C₁₂H₁₂O₄NNa + 2 H₂O. Ber. Na 7.8. Gef. Na 7.6.

Das Natriumderivat wurde mit Wasser übergossen, ein Ueberschuss von Essigsäure zugefügt und das Gemisch erwärmt. Das entstandene Oel erstarrte beim Abkühlen, und nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol war das Product rein.

0.1482 g Sbst.: 0.33:5 g CO₂, 0.0792 g H₂O. — 0.2520 g Sbst.: 14 cem N (20.5°, 765 mm).

C₁₂H₁₃O₄N. Ber. C 61.2, H 5.5, N 5.9.
 Gef. » 61.3, » 5.8, » 6.1.

Aus Alkohol erhält man den Körper in weissen, schief abgeschnittenen, bei 52—53° schmelzenden Prismen, die in heissem Wasser schwer, in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich sind. Da er auch von Natriumcarbonat leicht aufgenommen wird, liegt in ihm eine Verbindung von entschieden saurer Natur vor.

In der Thatsache, dass der Körper in Alkali unverändert löslich ist, liegt schon der Beweis der Bildung eines C- und nicht eines

¹⁾ Ann. d. Chem. 236, 75.

O-Derivates. Dieser Schluss wurde durch das Verhalten desselben gegen Phenylhydrazinacetat bestätigt.

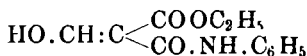
In einer Lösung von Phenylhydrazin in überschüssigen Eisessig löste sich die Substanz sofort auf; nach wenigen Minuten schieden sich Krystalle ab, die sich dermassen vermehrten, dass das Gemisch zu einer halbfesten Masse erstarrte. Es wurde abfiltrirt, mit Essigsäure ausgewaschen und aus Alkohol krystallisirt.

0.1348 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3274 g CO₂. — 0.1404 g Sbst.: 0.3426 g CO₂, 0.0779 g H₂O.

C₁₈H₁₉O₃N₃. Ber. C 66.4, H 5.9,
Gef. » 66.2, 66.5, » 6.1.

Das Hydrazon stellt weisse, bei 136—137° schmelzende Prismen dar, die in heissem Alkohol ziemlich, in kaltem mässig löslich sind.

Auch das Additionsproduct von Phenylisocyanat an Natriumformylessigester existirt nur in der sauren Form; seiner Constitution gemäss muss es sich um ein Enol-Derivat



handeln.

Natrium-äthylmalonsäureäthylester und Phenylisocyanat.

Das im Verhältniss zum Malonester geringe Vermögen des Aethylmalonesters, die positive Energie des Natriums auszugleichen, zeigt sich im Verhalten der Na-Derivate gegen Isocyanat, indem bei der Aethylverbindung die Einwirkung bedeutend heftiger vor sich geht.

10.6 g reiner Aethylmalonester wurden in 60 g Aether gelöst und dann mit Hülfe von Natriumdraht in das Na-Derivat verwandelt. Zu der gut abgekühlten, klaren Lösung wurde tropfenweise ein Gemisch von 6.6 g Isocyanat und 10 g Aether zugefügt. Es fand sofort eine Einwirkung statt, bei welcher die Lösung trübe wurde, und bald schied sich eine weisse Substanz aus. Nach halbstündigem Stehen in Eiswasser war das Isocyanat verschwunden. Der abfiltrirte Niederschlag (6.5 g) wurde im Vacuum getrocknet und mit kaltem Wasser ausgezogen. Der unlösliche Theil (5.3 g) bestand aus Triphenylisocyanat (Schmp. 274°). Beim Zusatz von Salzsäure zum wässrigen Filtrat entstand ein weisser krystallinischer Niederschlag (1.3 g), welcher getrocknet und dann dreimal aus heissem Benzol krystallisirt wurde.

0:1300 g Sbst.: 0.3341 g CO₂, 0.0650 g H₂O. — 0.1391 g Sbst.: 0.3565 g CO₂, 0.0667 g H₂O. — 0.3044 g Sbst.: 27.4 ccm N (21.5°, 752 mm).

C₂₅H₂₁O₄N₃. Ber. C 70.2, H 4.9, N 9.9,
Gef. » 69.9, 69.9, » 5.5, 5.3, » 10.1.

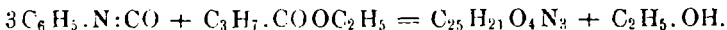
Aus Benzol scheidet sich der Körper in rundlichen Gruppen von kleinen, undeutlich ausgebildeten, weissen Prismen ab, die bei 141—142° schmelzen. In heissem Wasser, kaltem Benzol und Tetrachlor-

kohlenstoff ist derselbe mässig, leicht in letzterem Lösungsmittel beim Erwärmen löslich. Von Essigester und Aceton wird er schon in der Kälte ziemlich leicht gelöst. Der Körper zeigt entschieden saure Eigenschaften. Von Alkalien, sowie Natriumcarbonat wird er sofort gelöst und aus der Lösung nicht durch Kohlensäure, wohl aber durch Essigsäure gefällt. Eine etwa 5-proc. Lösung des Natriumsalzes zeigte folgendes Verhalten: Mit löslichen Salzen von Ca, Ba, Co, Ni und Pb entstand keine Fällung, dagegen bildete sich mit Eisenchlorid ein gelblich-grauer, mit Quecksilberchlorid ein weisser Niederschlag. Mit Silbernitrat entstanden Gruppen von weissen, prismatischen Nadeln, die auch in heissem Wasser ziemlich schwer löslich waren.

0.3204 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.0844 g Ag.

$C_{25}H_{20}O_4N_3Ag$. Ber. Ag 20.2. Gef. Ag 19.8.

Die Bildung dieser sich wie eine schwache, einbasische Säure verhaltenden Verbindung ist sicherlich mit dem Austritt von Carboäthoxyl aus dem angewandten Na-Aethylmalonester verbunden, denn, wie aus dem folgenden Versuch hervorgeht, entsteht derselbe Körper bei der Einwirkung von Isocyanat auf Na-Aethylacetessigester. Der weitere Schluss, dass die Gruppe $(C_2H_5)CH.COOC_2H_5$, an der Reaction theilnimmt, ergibt sich aus der Thatsache, dass durch Anwendung von Na-Methylmalonester eine andere, bei $198-200^{\circ}$ schmelzende Substanz gebildet wird¹⁾. Die weitere Aufklärung der Bildung dieser Substanz muss einer eingehenderen Untersuchung vorbehalten werden; man kann indessen annehmen, dass die Reaction nach der folgenden Gleichung vor sich gegangen ist.



Natrium-äthylacetessigester und Phenylisocyanat.

Die Einwirkung ist weniger heftig als beim vorhergehenden Versuch, was der Thatsache entspricht, dass der freie Ester stärker sauer als Aethylmalonester ist. Hiermit steht auch das Ergebniss im Zusammenhang, dass der Körper $C_{25}H_{21}O_4N_3$ in schlechterer Ausbeute gebildet wird.

10 g Aethylacetessigester, in 60 g Aether gelöst, wurden in das Na-Derivat verwandelt und dem Gemisch dann unter Eiskühlung 7.5 g des Isocyanats tropfenweise zugefügt. Nachdem etwa die Hälfte des Reagens verbraucht war, fand eine krystallinische Ausscheidung statt, die sich nun rasch vermehrte. Der Niederschlag wurde auf gleiche Weise, wie es eben bei dem Versuche mit Na-Aethylmalonester beschrieben ist, verarbeitet. Der neutrale Antheil

¹⁾ Diese in Wasser schwer lösliche Verbindung ist von so saurem Charakter, dass sie aus ihrem Natriumsalz durch Essigsäure nicht freigemacht wird.

bestand aus Triphenylisocyanat und der saure Antheil aus dem bei 141—142° schmelzenden Körper (0.9 g), welcher auch in seinen anderen Eigenschaften mit der aus Na-Aethylmalonester gewonnenen Verbindung übereinstimmte.

0.1962 g Sbst.: 0.5028 g CO₂, 0.0920 g H₂O.

C₂₅H₂₁O₄N₃. Ber. C 70.2, H 4.9.

Gef. » 69.9, » 5.3.

Natrium-formylpropionsäureester und Phenylisocyanat.

Zur Darstellung des Na-Derivats wurde frisch destillirter α -Formylpropionsäureester in der dreifachen Menge trocknen Aethers gelöst und unter Abkühlung das Aequivalentgewicht von bei 200° getrocknetem Natriumäthylat nach und nach hinzugesetzt. Es fand sofort Umsetzung statt, und nach einstündigem Stehen wurde das Salz mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet. Im Vergleich mit dem Acetessigester liegt im α -Formylpropionsäureester eine Verbindung von etwa ebenso grosser Acidität vor; beide Körper lösen sich leicht in Alkalien und Ammoniak, nicht aber in Natriumcarbonat.

Dem entspricht das Verhalten des Natriumderivats gegen Isocyanat, mit welchem es unter Wärmeentwicklung leicht reagirt. Das Natriumderivat wurde mit dem vierfachen Gewicht Aether vermischt und unter Wasserkühlung allmählich mit dem Isocyanat versetzt. Nach einem Tage war das Isocyanat verschwunden; es wurde vom Niederschlag abfiltrirt und derselbe mit Aether, dann mit Wasser ausgewaschen. Die natriumfreie Substanz, an Gewicht etwa 80 pCt. des angewandten Isocyanats, schmolz bei 260—265°, nach zweimaliger Kuptallisation aus Alkohol bei 274—275°; sie stimmte auch in ihren sonstigen Eigenschaften mit dem Triphenylisocyanat überein. In den wässrigen und ätherischen Filtraten wurde vergebens nach einem sauren Additionsproduct gesucht. Es tritt bei dieser Reaction lediglich eine Polymerisation des Isocyanats ein.

Natrium-formylcampher und Phenylisocyanat.

Die beschriebenen Versuchsergebnisse beweisen, dass von den Natrium-Derivaten der β -Dicarbonylverbindungen nur solche C-Additionsproducte liefern können, deren Constitution die Möglichkeit einer grösseren Neutralisation des Metalls gestattet, d. h. es können nur diejenigen Verbindungen reagiren, welche die Gruppe C(ONa):CH.CO enthalten. In diesem Verhalten hat man eine neue Methode zur Diagnose derartiger Verbindungen; zu ihrer weiteren Prüfung wurde deshalb das Verhalten von Natriumformylcampher gegen Isocyanat untersucht. Formylcampher ist nicht genügend sauer, um Natrium zu neutralisiren; auf Grund dieser Eigenschaft des Natrium-Derivates liess sich daher erwarten, dass es auf Isocyanat einwirken würde. Andererseits enthält

es nicht die obige Gruppe, wodurch die Bildung einer additionellen Verbindung ausgeschlossen ist. Es bleibt daher nur die Möglichkeit der Bildung von Triphenylisocyanat; ein weiteres Neutralisiren des Metalls durch Zerfall der Camphergruppe, unter Mitwirkung des Isocyanats, ist, wegen der bedeutenden Stabilität jener Gruppe, nicht wahrscheinlich. Die Bedingungen der Versuche wurden mit Absicht in verschiedener Weise abgeändert.

In Benzol gelöster Formylcampher wurde durch Natrium-Draht in das Natrium-Derivat übergeführt und das Gemisch dann mit Isocyanat versetzt. Nach sechs Tagen war das Reagens verschwunden. Bei der Verarbeitung wurde neben unverändertem Natrium-Derivat nur Triphenylisocyanat gewonnen. Bei einem zweiten Versuch wurde, anstatt Benzol, Aether mit gleichem Resultat angewandt. Als alkoholisches Natriumäthylat zur Bereitung des Natriumformylcamphers verwendet und Isocyanat dem Gemisch hinzugefügt wurde, entstanden nur Carbanilid und Phenylurethan.

Da es möglich schien, dass eine Addition bei höherer Temperatur vor sich gehen konnte, wurde trockner Natriumformylcampher für sich, sowie bei Gegenwart von Aether, mit Isocyanat auf 120° erhitzt, ohne dass ein anderes Resultat erhalten wurde.

Natrium-formylphenylessigester und Phenylisocyanat.

Zur Darstellung des Natrium-Derivates wurde der α -Ester in der dreifachen Menge Petroläther gelöst, die Lösung gut abgekühlt und die theoretische Quantität von frisch dargestelltem, bei 200° getrocknetem Natriumäthylat allmählich hinzugesetzt. Nach 12-stündigem Stehen des Gemisches im Eisschrank wurde das weisse, krystallinische Salz abfiltrirt, mit Petroläther ausgewaschen und im Vacuum getrocknet. Zum Natrium-Derivat wurde das Aequivalentgewicht mit der fünffachen Menge Aether verdünnten Isocyanats zugefügt und das Gemisch sich selbst überlassen. Es fand keine merkliche Einwirkung statt, aber nach einer Woche war alles Isocyanat verschwunden. Der mit Aether ausgewaschene und im Vacuum getrocknete Niederschlag wurde mit Wasser ausgezogen. Der Rückstand erwies sich als Triphenylisocyanat, welches in reichlicher Ausbeute gebildet war. Beim Zusatz von Salzsäure zum wässrigen Auszug wurde die Flüssigkeit durch eine geringe ölige Ausscheidung getrübt; es hatte sich demnach kein saures Additionsproduct gebildet. Auch in dem ätherischen Filtrat konnte kein stickstoffhaltiges, saures Product aufgefunden werden.

Natrium-nitromethan und Phenylisocyanat.

Die Einführung von Natrium in Nitromethan geht unter bedeutendem Verlust an der positiven Energie des Metalls vor sich; es

entspricht diesem Thatbestand das Verhalten des Natrium-Derivates gegen Isocyanat, wobei die Einwirkung langsam vor sich geht.

10 g Nitromethan, in 50 g trockenem Benzol gelöst, wurden durch Behandlung mit 3.7 g Natrium in das Na-Derivat übergeführt. Da bei diesem Vorgang gleichzeitig eine geringe Reduction stattfand, wurde das Salz zuerst mehrmals durch Decantiren mit Benzol ausgewaschen, dann mit 30 g Benzol übergossen und 19.5 g des Isocyanats portionenweise zugesetzt. Einwirkung fand bald statt, indem das Natrium-Derivat eine gelbliche Farbe annahm; dieselbe ist aber sehr träge, und nach drei Wochen, wobei das gut geschlossene Gefäss von Zeit zu Zeit umgeschüttelt wurde, war noch ein wenig unverbrauchtes Isocyanat vorhanden. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Aether ausgewaschen, im Vacuum getrocknet und in kleinen Mengen in Eiswasser eingetragen. Nach gutem Umschütteln wurde filtrirt und das gelbgefärbte Filtrat mit einem Ueberschuss von Essigsäure versetzt, wodurch ein voluminöser, gelber Niederschlag gefällt wurde. Diese Substanz wurde mit Ammoniak geschüttelt, von geringen Quantitäten einer unlöslichen Verbindung getrennt und durch Zusatz von Essigsäure zum Filtrat wieder gefällt. Nach zweimaligem Krystallisiren aus heissem Wasser lag die Verbindung in reinem Zustande vor (4.5 g).

0.1563 g Sbst.: 0.3079 g CO₂, 0.0669 g H₂O. — 0.1539 g Sbst.: 0.3011 g CO₂, 0.0631 g H₂O. — 0.2094 g Sbst.: 29 ccm N (19.8°, 763.3 mm).

C₈H₈O₃N₂. Ber. C 53.3, H 4.4, N 15.6.
Gef. » 53.7, 53.3, » 4.7, 4.5, » 15.9.

Aus Wasser krystallisirt der Körper in federförmigen, hellgelben Blättern, die bei 138—139° schmelzen und leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Essigester und Benzol, ziemlich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich sind. Das Product besitzt ziemlich stark saure Eigenschaften, da es von Natriumcarbonat leicht gelöst wird.

Dass in dem Körper das Anilid der Nitroessigsäure vorlag, wurde durch die Reduction erwiesen, bei welcher Bildung von Glykocoll eintrat.

Ein Gemisch von 3 g Substanz und 6 g Zinnchlorür wurde in Wasser gelöst und die berechnete Menge Salzsäure zugesetzt. Nach einem Tage schieden sich Krystalle eines Zinndoppelsalzes aus, die durch Zusatz von Wasser aufgelöst wurden. Dann wurde durch Schwefelwasserstoff das Zinn aus der Lösung entfernt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Als nunmehr Alkali im Ueberschuss zugesetzt wurde, fiel etwas Anilin aus, das sich durch Ausäthern entfernen liess. Hierauf wurde neutralisirt, zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 60-proc. Alkohol ausgekocht, das ungelöst Gebliebene mit Wasser aufgenommen und die Lösung, nach Zusatz von wenig Kali, mit Kupferhydrat gekocht. Beim Zusatz von Alkohol schieden sich blaue Krystalle aus, die in ihren Eigenschaften mit dem Kupfer-Derivat des Glykocolls übereinstimmten.

Zum gleichen Resultate gelangte man durch Reduction mittels Aluminium-Amalgams in neutraler Lösung. Eine alkoholische Lösung der Substanz

wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Amalgam behandelt, nach drei Tagen wurde abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Das rückständige Oel erstarrte nach dem Zusatz von wenig Salzsäure zu einem krystallisirten Körper, welcher wahrscheinlich das Glykocoll-anilid darstellte, da durch Kochen desselben mit Salzsäure die Entstehung von Anilin und Glykocoll constatirt wurde.

Nach dem Ausziehen des bei der Einwirkung von Isocyanat auf Natrium-nitromethan gebildeten Niederschlags mit kaltem Wasser, hinterblieb ein beträchtlicher Rückstand, welcher beim Behandeln mit heissem Wasser zum Theil aufgelöst wurde. Zusatz von Essigsäure zum Filtrat gab 0.8 g einer Substanz, die durch zweimaliges Krystallisiren aus Alkohol gereinigt werden konnte.

0.1473 g Sbst.: 0.3285 g CO₂, 0.0618 g H₂O. — 0.1670 g Sbst.: 0.3727 g CO₂, 0.0728 g H₂O.

C₁₅H₁₃O₄N₃. Ber. C 60.3. H 4.4.
Gef. » 60.8, 60.8, » 4.6, 4.8.

Diese Verbindung — das Anilid der Nitromalonsäure — stellt schwach gelbe Blätter dar, die bei 141—142° schmelzen und weniger leicht als Nitroessigsäureanilid löslich sind.

Es blieb noch ein beträchtlicher, auch in heissem Wasser unlöslicher Rückstand zurück, welcher, da er hochschmelzend und von neutraler Natur war, wahrscheinlich aus Triphenylisocyanat bestand. Im ursprünglichen Benzolfiltrat wurde die Gegenwart von etwas Nitromethan nachgewiesen.

Kalium-nitroform und Phenylisocyanat.

Ein Gemisch von Kalium-Derivat, Aether und Isocyanat, im zugeschmolzenen Rohre bei Zimmertemperatur im Dunkeln aufbewahrt, erlitt nur insofern eine Veränderung, als das Kalium-Derivat allmählich eine geringe Zersetzung erfuhr, wobei etwas von einem in Aether löslichen, gelblichen Körper entstand. Das Gemisch wurde dann bei verschiedenen Temperaturen bis auf 100° erhitzt, wobei das Kalium-Salz durch die Wärme bedeutend stärker zersetzt wurde, ohne dass sich ein Additionsproduct mit dem Isocyanat bildete.

II.

Dibenzoylmethan und Phenylisocyanat.

Wislicenus¹⁾ erwähnte das Diketon mit einem Ueberschuss von Isocyanat auf 35°, wobei er aus 5 g ersterer Verbindung 6.5 g des Additionsproductes gewann. Vortheilhafter ist es, die Körper in äquivalenten Mengen mit dem gleichen Gewicht Aether zu ver-

¹⁾ Ann. d. Chem. 308, 235 1899².

setzen und das Gemisch sich selbst zu überlassen¹⁾. Nach 2–3 Tagen wird die feste Masse zerdrückt und mit kaltem Petroläther, dann mit warmem Alkohol ausgezogen. Der Rückstand stellt einen reinen Körper dar, welcher mit etwa 90 pCt. Ausbeute erhalten wird.

0.1808 g Sbst.: 0.5092 g CO₂, 0.083 g H₂O.

C₂₂H₁₇O₃N. Ber. C 76.9, H 4.9.

Gef. » 76.8, » 5.1.

Das Product wird von Wislicenus als feine, bei 181^o schmelzende Nadeln beschrieben, die in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Vor dem Ausziehen mit Alkohol schmolz das von mir erhaltene Präparat bei 189–191^o, nachher bei 193–195^o, unter geringem vorangehendem Erweichen. Umkrystallisiren aus Alkohol scheint mit geringer Zersetzung vor sich zu gehen, denn der Körper schmolz nun nicht mehr so scharf wie vorher. Der Schmelzpunkt ist übrigens von der Zeitdauer des Versuches abhängig: nach 4 Minuten lag er bei 205–207^o, nach 12 Minuten bei 195–196^o. Die Constitution dieses Körpers geht aus seinem Verhalten gegen Alkali unzweifelhaft hervor.

1 g der Substanz wurde mit 20 g einer 5-procentigen Kalilösung kurze Zeit bis nahe zum Kochen erhitzt und von etwas ungelöstem Product abfiltrirt. Das kalt gehaltene Filtrat wurde mit Kohlensäure behandelt, wobei ein weisser, krystallinischer Niederschlag entstand. Im Gegensatz zum angewandten Product, welches in allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist, erwies sich der Niederschlag als in heissem Aceton, Benzol und Essigester ziemlich löslich; dagegen wird er von heissem Wasser, Aether und Alkohol nur spärlich aufgenommen. Der frisch gefällte Körper wird von Alkalien, Ammoniak und Natriumcarbonat sofort gelöst; beim Stehen geht er in die unlösliche Form über. Eine Probe, die aus heissem Alkohol krystallisirt wurde, besass nun die Eigenschaften der unlöslichen Modification.

¹⁾ Aus einem mir unbekanntem Grunde zeigen nicht alle Proben des Phenylisocyanats die gleiche Reactivität gegen die folgenden Körper. Ein Präparat, das vor zwei Jahren von Kahlbaum bezogen wurde, war sehr reactiv, während ein anderes, das ich dieses Jahr erhielt, ziemlich träge reagirte. Mit Ausnahme einer einzigen Darstellung wurde nach folgender Vorschrift ein actives Reagens gewonnen: Das durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Anilin dargestellte rohe Phenylurethan wurde getrocknet und durch Fractioniren im Vacuum gereinigt (Sdp. 137^o bei 18 mm Druck). Es wurden Portionen von 50 g mit je 30 g Phosphorsäureanhydrid gut vermischt und unter vermindertem Druck (100 mm) aus einem Metallbade destillirt. Die Einwirkung fängt bei etwa 140^o an; zuletzt wird auf 170^o erhitzt. Das durch Fractioniren gereinigte Isocyanat siedet bei 162–163^o (751 mm corr.), während der Siedepunkt des zuletzt erhaltenen Kahlbaum'schen Präparates bei 162^o (751 mm) lag. Nach Dieckmann, diese Berichte 37, 3370 [1904], wird das Isocyanat durch Gegenwart einer Spur Alkali activ.

Benzoyl-essigester und Phenylisocyanat.

Die Substanzen, im molekularen Verhältniss angewandt, vereinigen sich bei Zimmertemperatur zu einer weisslichen, krystallinischen Masse. Dieselbe wurde unter Petroläther zerrieben, abfiltrirt und mit demselben Lösungsmittel ausgewaschen. Sie stellte eine schon reine Verbindung dar, die sich in fast quantitativer Ausbente gebildet hatte. Zur Analyse wurde sie aus Alkohol krystallisirt.

0.1370 g Sbst.: 0.3493 g CO₂, 0.0716 g H₂O.

C₁₈H₁₇O₄N. Ber. C 69.4, H 5.5.

Gef. » 69.4, » 5.8.

Die Verbindung schmolz bei 145—146° und erwies sich als dem oben beschriebenen, aus Natrium-benzoylessigester gewonnenen Monoanilid des Benzoylmalonesters in jeder Hinsicht identisch.

Acetessigester und Phenylisocyanat.

Ein Gemisch von Ester und Isocyanat (1 Mol.-Gew.) erstarrte, bei gewöhnlicher Temperatur in 12 Stunden zu etwa einem Drittel, worauf die Addition langsamer vor sich ging. Gegen Ende der Operation nahm die geringe Menge der noch vorhandenen Flüssigkeit eine orange Farbe an. Dieckmann¹⁾ setzte bei seiner Darstellung dem Producte Wasser hinzu, um noch vorhandenes Isocyanat in Diphenylharnstoff zu verwandeln; vortheilhafter ist es, dasselbe mit Petroläther auszuziehen, wobei ein fast reiner Körper zurückbleibt. Aus Alkohol krystallisirt, erhält man ihn in grossen, bei 57° schmelzenden Prismen.

0.1550 g Sbst.: 0.3571 g CO₂, 0.0849 g H₂O.

C₁₃H₁₃O₄N. Ber. C 62.6, H 6.0.

Gef. » 62.8, » 6.1.

Die Identität des Körpers mit dem Monoanilid des Acetylmalonesters wurde durch Abbau zu Malonanilidsäure resp. zum Acetanilid weiter bewiesen.

Gegen Semicarbazidacetat verhält sich der Körper wie ein Keton. Aus einer alkoholischen Lösung der Substanzen scheidet sich ein dicker, aus Nadeln bestehender Niederschlag aus, welcher bei 152—154° schmilzt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser geht diese Verbindung in ein bei 210—220° schmelzendes Product über.

Diacylmethan und Phenylisocyanat.

Bei Anwendung von reactivem Isocyanat geht die Vereinigung rasch vor sich; bei etwa 25° ist das Gemisch nach etwa 24 Stunden zu einer völlig festen Masse des Additionsproductes erstarrt, indem

¹⁾ Diese Berichte 33, 2004 [1900].

schon nach kurzem Stehen die Flüssigkeit eine gelbliche Farbe annimmt und sich Krystalle ausscheiden. Das Product wurde mit Tetrachlorkohlenstoff ausgekocht, von dem geringen Rückstand abfiltrirt und der nach dem Erkalten ausgeschiedene Körper zweimal aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt.

0.1742 g Sbst.: 0.4197 g CO₂, 0.0942 g H₂O.

C₁₂H₁₃O₃N. Ber. C 65.7, H 5.9.

Gef. » 65.7, » 6.0.

Der Körper schmolz bei 118—120° und stimmte auch in seinen anderen Eigenschaften mit dem aus Natrium-diacetylmethan und Iso-cyanat gewonnenen Product überein. Beim Erwärmen mit verdünntem Kali wird er in Acetessiganilid und Essigsäure zersetzt.

α-Formyl-propionsäureäthylester und Phenylisocyanat.

Im Vacuum frisch fractionirter Ester¹⁾ wurde mit Isocyanat im äquivalenten Verhältniss in ein Rohr eingeschmolzen. Eine Einwirkung fand bald statt, und nach einigen Stunden war der Inhalt des Rohres grösstentheils fest geworden. Nach zweitägigem Stehen wurde dem Reactionsproduct etwas Benzol zugesetzt, dann wurde abfiltrirt und mit Petroläther ausgewaschen. Zur Reinigung wurde der Rückstand mit kochendem Benzol ausgezogen, von kleinen Mengen eines unlöslichen Körpers abfiltrirt und nochmals aus dem Lösungsmittel umkrystallisirt.

0.1298 g Sbst.: 0.2978 g CO₂, 0.0727 g H₂O.

C₁₃H₁₅O₄N. Ber. C 62.6, H 6.0.

Gef. » 62.5, » 6.2.

Farblose, glänzende, prismatische Nadeln, die bei 117—119° schmelzen und in kaltem Benzol, Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff schwierig, beim Kochen mässig löslich sind. Löslicher sind die Krystalle in heissem Essigester, woraus sie sich beim Erkalten in dünnen, abgestumpften, kleinen Prismen ausscheiden. In Alkalien sind sie unlöslich. Die Frage, ob es sich bei diesem Körper um ein Kohlenstoff- oder ein Urethan-Derivat handelt, ist noch nicht endgültig entschieden; nach folgenden Resultaten zu urtheilen, scheint derselbe sich eraterer Gruppe einzureihen.

¹⁾ Sowohl bei Anwendung von Natrium als von Natriumäthylat (W. Wislicenus, diese Berichte 20, 2930 [1887]) wurde der Ester in sehr schlechter Ausbeute erhalten. Derselbe ist selbst bei gewöhnlicher Temperatur veränderlich und sollte deshalb vor jedem Versuche fractionirt werden. Rathsam ist es, die Rectification im Vacuum vorzunehmen, wobei der Körper unter 10² mm Druck bei 48—50° übergeht.

Zu einer alkoholischen Lösung von 0.5 g Semicarbazidacetat wurden 1 g der Substanz und dann hinreichend absoluter Alkohol zugefügt, um dieselbe in Lösung zu bringen. Nach einem Tage wurde abfiltrirt, das Filtrat 8 Stunden auf 40° erwärmt, nach dem Erkalten wieder filtrirt und die Operation zweimal wiederholt. Zusammen wurde 0.4 g einer krystallinischen Verbindung erhalten, die unscharf bei 215—225° schmolz und zur Reinigung dreimal aus heissem Wasser krystallisirt wurde.

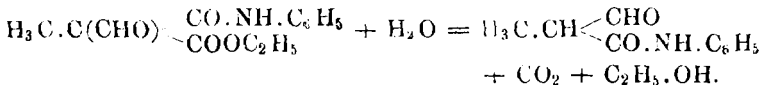
0.1110 g Subst.: 0.2023 g CO₂, 0.0594 g H₂O.
Gef. C 49.7. H 5.9.

Es handelt sich bei dieser Einwirkung anscheinend um eine tiefgehende Zersetzung; eine empirische Formel, die mit den Ausgangsproducten in einfachem Zusammenhang steht, konnte aus den gefundenen Zahlen nicht berechnet werden. Der Körper bildet weisse Nadeln, die bei 231—232° schmelzen und in heissem Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform wenig löslich sind.

Beim Erwärmen des Additionsproductes mit verdünnter, alkoholischer Kalilösung findet eine tiefgehende Zersetzung statt; dagegen sind fassbare Producte bei der Einwirkung von wässrigem Kali zu erhalten. 2 g wurden 6 Stunden mit 20 g einer 5-procentigen Lösung des Alkalis geschüttelt und dann 2 Tage sich selbst überlassen. Das Filtrat gab beim Einleiten von Kohlensäure eine weisse Fällung. Es handelt sich um eine veränderliche Substanz, die auf keine Weise umkrystallisirt werden konnte. Nach dem Trocknen schmolz sie bei 82—87°.

0.1235 g Subst.: 0.3071 g CO₂, 0.0769 g H₂O.
C₁₀H₁₁O₂N. Ber. C 67.8, H 6.2.
Gef. » 67.8, » 6.9.

Eine Verbindung von dieser Zusammensetzung konnte aus der Muttersubstanz durch Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure hervorgehen. Handelte es sich bei der Addition um Bildung eines O-Derivates, so müsste sich bei dieser Zersetzung der Methylvinylester des Phenylurethans bilden, welcher seiner Constitution nach einen neutralen und beständigen Körper darstellen sollte. Aus einem O-Additionsproduct würde dagegen das Anilid der α-Formylpropionsäure entstehen, ein Körper, welcher die angegebenen Eigenschaften besitzen könnte.



Bei der Behandlung des Additionsproductes mit Kali entstand auch ein neutraler, weisser Körper, welcher nicht gereinigt werden konnte, da er beim Trocknen im Vacuum gelblich und gummiartig wurde.

Formyl-campher und Phenylisocyanat.

Zu einem Gemisch molekularer Mengen der beiden Substanzen wurde das gleiche Gewicht Aether zugefügt und das Ganze 30 Stunden auf 100° erhitzt. Die entstandenen Krystalle wurden abfiltrirt, mit Aether ausgewaschen und aus diesem Lösungsmittel zweimal krystallisirt. Das Additionsproduct bildet Gruppen von Nadeln, die bei 138° schmelzen.

0.1498 g Sbst.: 0.3945 g CO₂, 0.0970 g H₂O.

C₁₅H₂₁O₃N. Ber. C 72.2, H 7.0.

Gef. » 71.8, » 7.2.

Aethyl-acetessigester und Phenylisocyanat.

Die Einführung von Aethyl an die Stelle von Wasserstoff in den Acetessigester hat eine bedeutende Abnahme der Acidität zur Folge; dem entspricht das Verhalten des Aethylderivats, welches sich als sehr stabil gegen das Isocyanat erwies.

Nach einigen Tagen hatte das Gemisch eine gelbliche Farbe angenommen, aber die Verarbeitung desselben, nachdem es einen Monat gestanden hatte, zeigte, dass keine Einwirkung stattgefunden hatte. Das Gemisch wurde dann auf verschiedene Temperaturen bis zu 150° erhitzt, ohne dass der Ester angegriffen wurde. Bei 180° fand Einwirkung statt; neben unverändertem Ester und Isocyanat wurde ein hochsiedendes Oel (Sdp. 190—210° unter 17 mm Druck) erhalten, welches beim Stehen zum Theil erstarrte.

Mit Methyl-acetessigester und Isocyanat wurde ein ähnliches Resultat erhalten.

Nitro-äthan und Phenylisocyanat.

Das Gemisch nahm nach kurzem Stehen eine citronengelbe Farbe an, und nach mehreren Stunden schieden sich einige wenige Krystalle aus der Lösung ab. Nach einem Monat hatten sich die Krystalle kaum vermehrt; nach einem Jahre waren sie verschwunden. Die Untersuchung der Flüssigkeit ergab unverändertes Isocyanat und Nitro-äthan als Resultat.

Auch beim Erhitzen des Gemisches auf 100° fand keine Einwirkung statt; bei höherer Temperatur geht eine tiefgreifende Zersetzung vor sich.

9.5 g Isocyanat und 6 g Nitroäthan wurden im zugeschmolzenen Rohre 20 Stunden auf 140—150° erhitzt. Das Rohr öffnete sich unter Druck, und die ausgeschiedenen Krystalle erwiesen sich als Carbanilid. Neben unverändertem Isocyanat und Nitroäthan enthielt das Oel Anilin und eine niedriger siedende, basische Substanz, welche sich aber nur in geringer Menge gebildet

hatte und mit dem bei der Einwirkung von Alkalien auf Nitroäthan entstehendem Trimethyl-isoxazol¹⁾ identisch zu sein schien.

Dieselbe Stabilität gegen Isocyanat zeigte sich beim Nitromethan.

Verhalten einiger Triketone gegen Phenylisocyanat.

Acetyl-dibenzoyl-methan und Isocyanat wurden bei gewöhnlicher Temperatur im zugeschmolzenen Rohr aufbewahrt; selbst nach einjährigem Stehen hatte keine Addition stattgefunden. Auch als der Versuch dahin abgeändert wurde, dass die Substanzen mit etwas absolutem Aether längere Zeit zum Kochen erhitzt wurden, liess sich kein anderes Resultat erzielen. Es wurden nunmehr die Körper, ohne Zusatz von Aether, 2 Stunden auf 60° und, da keine Einwirkung stattgefunden hatte, zuletzt 10 Stunden auf 72—80° erwärmt. Zum Gemisch wurde Aether zugefügt, die feste Substanz abfiltrirt und mit Aether nachgewaschen. Der Körper schmolz bei 118—122°, enthielt aber keinen Stickstoff. Nach Verdunsten des Aethers hinterliess das Filtrat eine weisse Substanz, die, vom Isocyanat befreit, ebenfalls stickstofffrei war.

Gleichzeitig und unter denselben Bedingungen wurden entsprechende Versuche mit dem sauren Tautomeren (Enol-acetyldibenzoylmethan) angestellt. Auch diese Versuche ergaben negative Resultate. Es findet daher weder beim längeren Stehen, noch beim Erhitzen bis auf 80° Addition statt.

Enol-diacetylbenzoylmethan ist ziemlich löslich im Isocyanat. Ein solches Gemisch, das längere Zeit bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde abgekühlt, wobei sich langsam Krystalle abschieden. Die Untersuchung derselben zeigte, dass sie aus unverändertem Keton bestanden. Das Gemisch wurde dann zunächst 8 Stunden auf 80° und schliesslich auf 110° erhitzt, ohne dass sich hierdurch eine Addition herbeiführen liess. Nach zehnstündigem Erhitzen auf 150° erstarbte der Inhalt des Rohres zu einem krystallinischen, stickstoffhaltigen Körper²⁾.

Phloroglucin und Phenylisocyanat.

Goldschmidt und Meissler³⁾ erhitzen Phloroglucin (1 Mol.) mit Isocyanat (3 Mol.) und etwas Benzol im zugeschmolzenen Rohr auf 200°, da erst bei dieser Temperatur eine Reaction eintreten soll.

¹⁾ Dunstan und Dymond, Journ. chem. Soc. 59, 491.

²⁾ Diese Substanz, sowie das Verhalten von anderen Tricarbonylderivaten gegen Isocyanat sollen eingehend untersucht werden.

³⁾ Diese Berichte 23, 270 [1890].

Das gebildete Product, welches ohne weitere Untersuchung als neutrales Phloroglucin-phenylurethan angesehen wurde, stellte ein gelbliches Pulver vom Schmp. 123° dar.

Setzt man zu einer Lösung von 0.5 g reinem, wasserfreiem Phloroglucin (1 Mol.) in 5 ccm absolutem Aether 1.6 g Isocyanat (Theorie 3 Mol., 1.4 g), so beginnt schon nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur die Ausscheidung von Krystallen, und nach einem Tage ist das Gemisch zu einer breiartigen Masse geworden. Durch Abfiltriren und Auswaschen mit Benzol gewinnt man die Substanz in reinem Zustande. Die Ausbeute ist aber gering; sie beträgt nur etwa das gleiche Gewicht des angewandten Phloroglucins. In fast quantitativer Menge bildet sich der Körper dagegen bei 100°¹⁾. Ein Gemisch von 1 g Phloroglucin und 3.5 g Isocyanat wurde im zugeschmolzenen Rohre 2 Stunden erhitzt, wobei der Inhalt zu einer weissen Substanz erstarrte. Dieselbe wog, nachdem sie mit Petroläther zerrieben und mit diesem Lösungsmittel ausgewaschen war, 3.7 g (Theorie 3.8 g) und war bereits völlig rein. Zur Analyse wurde sie einmal aus heissem Benzol umkrystallisirt.

0.1262 g Sbst.: 0.3105 g CO₂, 0.0530 g H₂O.

C₂₇H₂₁O₆N₃. Ber. C 67.1, H 4.3.

Gef. » 67.1, » 4.6.

Der Körper besitzt mithin dieselbe Zusammensetzung wie der von Goldschmidt dargestellte, ist aber von diesem verschieden. Er krystallisirt aus Benzol oder Alkohol in weissen, prismatischen, oft schiffförmig ausgebildeten Nadeln, die bei 186° erweichen und bei 190—192° schmelzen. Er ist leicht in kaltem Aceton, etwas schwieriger in kaltem Essigester und heissem Alkohol löslich und wird von heissem Benzol und Tetrachlorkohlenstoff nur wenig aufgenommen. In Alkalien ist er unlöslich; beim Kochen wird er unter Abspaltung von Anilin gelöst.

Da die Goldschmidt'sche Annahme, dass die Ketone mit Isocyanat keine Additionsproducte zu liefern vermögen, unhaltbar ist, so muss die Ermittlung der Constitution dieser isomeren Derivate einer eingehenden Untersuchung vorbehalten bleiben; es spricht aber die Existenz derselben nicht für die Auffassung des Phloroglucins als trihydroxyliertes Benzol²⁾.

¹⁾ Der Inhalt eines solchen Rohres, welches ein Jahr bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte, bestand aus den unveränderten Substanzen.

²⁾ Das Gesamtverhalten des Phloroglucins scheint mir nur mit der Annahme vereinbar, dass es sich entweder um ein Hydroxyl-Diketo-Tetrahydrobenzol oder um *symm.* Triketohexahydrobenzol handelt. Ich möchte hervorheben, dass eine Neubearbeitung der anderen, von Goldschmidt untersuchten

Andere Versuche über das Verhalten des Phenylisocyanats.

Ein Gemisch von Acetophenon und Isocyanat konnte bei gewöhnlicher Temperatur über ein Jahr lang aufbewahrt werden, ohne dass die Componenten auf einander reagirten. Im zugeschmolzenen Rohr fand erst beim Erhitzen auf 180° Einwirkung statt. Das Rohr öffnete sich unter bedeutendem Druck und enthielt, neben einem dicken Oel, wenige, bei $45-50^{\circ}$ schmelzende Krystalle. Vermuthlich handelt es sich bei diesem Versuche um eine wasserentziehende Wirkung des Isocyanats.

Nach einer Angabe von Dieckmann¹⁾ schien es wahrscheinlich, dass sich Malonsäureester und Isocyanat zu einem Additionsproduct verbinden. Beim Stehen eines solchen Gemisches schieden sich auch einige Krystalle²⁾ aus, die sich aber beim längeren Aufbewahren nicht vermehrten. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° wurde die Flüssigkeit etwas gelblich, aber es ging keine merkliche chemische Veränderung vor sich.

Ein Gemisch von frisch destillirtem Oxalessigester und Isocyanat wurde beim Stehen etwas gelblich, ohne dass Addition stattfand. Dieser Vorgang scheint sich aber (neben einer Wasserentziehung) langsam bei 100° zu vollziehen; es gelang indessen bis jetzt nicht, die hochsiedenden, auch im Vacuum unter theilweiser Zersetzung überdestillirenden Producte zu reinigen.

Tufts College, Mass., U. S. A.

Verbindungen im Gange ist, sowie, dass die Schlüsse, welche aus der Anwendung des Isocyanats zur Ermittlung der Constitution von stickstoffhaltigen Körpern gezogen wurden, zum Theil auf unbewiesenen Annahmen beruhen. Die Entstehung eines *C*-Derivats bei der Einwirkung von Isocyanat auf β -Aminocrotonsäureester (Behrend und Meyer, diese Berichte 33, 623 [1900]) und die Thatsache, dass ich aus Natrium-cyanessigester, sowie aus β -Dimethylamino-crotonsäureester und Isocyanat ebenfalls *C*-Additionsproducte gewonnen habe, zeigen, dass die Bildung von Additionsproducten nicht als endgültig beweisend für das Vorhandensein von NH_2 , resp. NH - und OH -Gruppen angesehen werden darf.

¹⁾ Diese Berichte 33, 2002 [1900].

²⁾ Es ist dies eine Erscheinung, die sich auch bei anderen Versuchen zeigte. Die Mengen der entstehenden Substanzen waren zu gering, als dass sie eine Untersuchung gestatteten.