

95. Otto Diels und Bertram Wolf: Ueber Carboxäthylisocyanat.

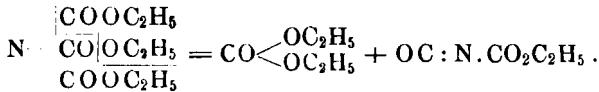
[Aus dem I. Chemischen Institute der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 13. Febr. 1906; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Die Versuche zur Darstellung der Stickstofftricarbonsäure, über welche der Eine von uns vor längerer Zeit berichtete¹⁾, haben nicht zu dem gewünschten Resultate geführt, weil der Stickstofftricarbonsäureester auch bei vorsichtig geleiteter Verseifung eine Spaltung erleidet. Hierbei bleiben zwei Carboxäthylgruppen mit dem Stickstoff verbunden, während die dritte als Kohlensäure austritt,

$N(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{.OH} + \text{NH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$,
und die Reactionsproducte sind Kohlensäure, Alkohol und Iminodicarbonsäureester.

Beim weiteren Studium des Stickstofftricarbonsäureesters ist es uns jetzt gelungen, noch eine andere Spaltung aufzufinden, die sich insofern von der eben besprochenen unterscheidet, als nur eine Carboxäthylgruppe unverändert am Stickstoff verbleibt, während die zweite in Carbonyl verwandelt wird und endlich die dritte völlig aus dem Molekül austritt. Diese Umwandlung des Stickstofftricarbonsäureesters wird zum Beispiel durch wasserfreies Eisenchlorid bewirkt und beruht auf folgender Reaction:



Es entstehen Kohlensäureester und ein Isocyansäurederivat, welches wir Carboxäthylisocyanat nennen. Ausserdem tritt noch in geringerer Menge Chlorkohlensäureester auf, dessen Bildung auf die Einwirkung des Eisenchlorids zurückzuführen ist.

Die Trennung dieser drei Verbindungen durch Destillation erschien uns wegen der sehr nahe liegenden Siedepunkte aussichtslos, und wir suchten daher nach einem anderen Mittel, welches die Ueberführung des Stickstofftricarbonsäureesters in Carboxäthylisocyanat ohne Bildung von störenden Nebenproducten gestattete. Dies gelingt nun in einfacher Weise bei Anwendung von Phosphorpentoxyd. In diesem Falle tritt freier Kohlensäureester nicht auf, sondern erfährt sofort eine weitere Umsetzung in Kohlendioxyd, Wasser und Aethylen:



¹⁾ Diese Berichte 36, 736 [1903].

Das Wasser wird von dem Phosphorpentoxyd gebunden, sodass man nur gasförmige Nebenproducte: Aethylen und Kohlensäure hat und die Isolirung und Reindarstellung des Carboxäthylisocyanats sich ohne Schwierigkeit durchführen lässt.

Von den Eigenschaften des Carboxäthyl-isocyanats ist zunächst die Beständigkeit auch bei längerem Aufbewahren hervorzuheben. Selbst nach mehreren Monaten liessen sich keine Anzeichen einer Polymerisation wahrnehmen.

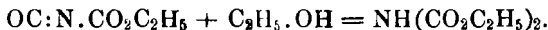
Gegen Wasser ist die Substanz sehr empfindlich. Schon durch die Luftfeuchtigkeit wird sie nach kurzer Zeit in einen krystallinischen Körper verwandelt. Dieser ist identisch mit dem bereits früher von Folin¹⁾ dargestellten Carbonyl-di-urethan:



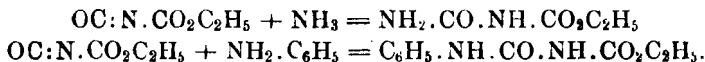
dessen Bildung aus dem Carboxäthylisocyanat leicht verständlich ist, wenn man folgende zwei Reactionsphasen annimmt:

1. $\text{OC}:\text{N} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5.$
2. $\text{OC}:\text{N} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 = \text{CO}(\text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2.$

Ebenso leicht wird Alkohol aufgenommen unter Bildung des schön krystallisirenden Imino-dicarbonssäureesters:



Mit Ammoniak vereinigt sich das Cyanat mit explosionsartiger Heftigkeit zum Allophansäure-äthylester, und mit anderen Aminbasen lassen sich glatt die entsprechenden, substituirten Allophansäureester gewinnen; z. B.



Die Allophansäureester sind bekanntlich charakterisirt durch Schwerlöslichkeit und Krystallisationsvermögen, und man wird sich dieser neuen, bequemen Methode ihrer Darstellung mitunter mit Vortheil zur Charakterisirung aminartiger Verbindungen bedienen können.

Die Untersuchung des Carboxäthylisocyanats wird fortgesetzt. Ebenso wird die Spaltung anderer, substituirter Urethane und Imino-dicarbonssäureester zur Zeit studirt.

Carboxäthyl-isocyanat, $\text{OC}:\text{N} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5.$

50 g Stickstofftricarbonssäureester werden mit etwa der doppelten Menge Phosphorpentoxyd gut gemischt und in einem geräumigen Fractionirkolben in einem Bade auf ca. 120° erhitzt. Bei dieser

¹⁾ Americ. chem. Journ. 19, 349 [1897].

Temperatur tritt unter lebhafter Gasentwicklung Reaction ein, und das entstehende Isocyanat destillirt als farblose Flüssigkeit in die durch eine Kältemischung gut gekühlte, und vor der Luftfeuchtigkeit sorgfältig geschützte Vorlage. Sobald kein Aethylen mehr entweicht, was man leicht durch Anzünden des Gases während der Reaction erkennen kann, unterbricht man den Versuch und reinigt das in der Vorlage befindliche Reactionsproduct durch eine zweite Destillation, wobei nahezu die ganze Menge constant bei 115—116° (781 mm) übergeht. Die Ausbeute an diesem analysenreinen Producte beträgt 8 g.

0.3435 g Sbst.: 0.5282 g CO₂, 0.1389 g H₂O. — 0.1737 g Sbst.: 17.7 ccm N (18°, 766 mm).

C₄H₅O₃N. Ber. C 41.74, H 4.35, N 12.17.

Gef. » 41.94, » 4.53, » 11.86.

Dampfdichte (V. Meyer): 0.0675 g Sbst. verdrängten 13.0 ccm Luft (16°, 757 mm).

Dampfdichte: 4.25. Mol.-Gew. Ber. 115. Gef. 123.

Das Carboxäthylisocyanat ist eine wasserhelle, ziemlich bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem, sehr stechendem Geruch.

Der Siedepunkt liegt unter 781 mm Druck bei 115—116°. Von Aether und Aceton wird die Substanz unverändert aufgenommen.

Mit Wasser reagirt das Carboxäthylisocyanat unter lebhafter Wärmeentwicklung. Das Reactionsproduct zeigt nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 107° und ist identisch mit dem aus Phosgen und Urethan darstellbaren Carbonyldiurethan.

Explosionsartig verläuft die Einwirkung von concentrirtem, wässrigem Ammoniak auf das Isocyanat. Unter heftiger Erhitzung und Bildung weisser Nebel wird es hierbei quantitativ in Allophansäureester übergeführt. Die Identität wurde durch den Schmp. 191° bewiesen.

Wird Carboxäthylisocyanat mit Alkohol vermischt, so tritt sofort unter starker Erwärmung Reaction ein, und beim Abkühlen scheidet sich der entstandene Iminodicarbonsäureester in prächtigen, gut ausgebildeten Krystallen aus, die ohne weitere Behandlung den richtigen Schmelzpunkt (49—50°) zeigen.