

252. J. Herzog: Diphenyl-harnstoffchlorid als Reagens für Phenole.

[Mitteilung aus dem Pharmazeut. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. April 1907.)

Diphenylharnstoffchlorid wurde zuerst von H. Erdmann¹⁾ zur Bestimmung der Hydroxylgruppe angewendet. Erdmann stellte aus genanntem Chlorid und Rhodinol ein Urethan her, versuchte aber vergebens, diese Reaktion auf andere Alkohole und Terpene anzuwenden, so daß er zu dem Schluß kommt, »daß das Diphenylharnstoffchlorid ein Spezialreagens zur Charakterisierung und Abscheidung des Rhodinols genannt zu werden verdient.« Später wurde die Reaktion zwar auf weitere Fälle ausgedehnt, blieb aber in ihrer Anwendung sehr beschränkt. So stellte E. Erdmann²⁾ ein analoges Urethan aus Furfuralkohol her und J. Herzog³⁾ eine entsprechende Verbindung aus Caryophyllin.

Diesen sehr vereinzeltten Reaktionen gegenüber konnte ich feststellen, daß das Diphenylharnstoffchlorid als ein ausgezeichnetes Reagens für die große Klasse der Phenole angesehen werden kann, mit denen es leicht gut krystallisierende Verbindungen bildet. Tertiäre Alkohole im allgemeinen geben, wie ich beim Trimethylcarbinol ersehen habe, diese Reaktion nicht. Das Verhalten des Diphenylharnstoffchlorids zeigt also einen charakteristischen Unterschied bei den Hydroxylgruppen der Alkohole und den Hydroxylen der Phenole, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß die oben genannten Körper Rhodinol, Furfuralkohol, Caryophyllin sämtlich eine Sonderstellung als Alkohole einnehmen.

Von sämtlichen Phenolen und Derivaten der Phenole, die ich zur Urethanbildung verwendete, reagieren allein die Phenolcarbonsäuren nicht glatt mit Diphenylharnstoffchlorid: Die freie Carboxylgruppe erweist sich bei dieser Reaktion hinderlich. Deshalb gibt Salicylsäure kein Urethan, wohl aber Salol, ebenso *p*-Oxybenzoesäure. Doch zeigen sich bei diesen veresterten Phenolcarbonsäuren einige Unregelmäßigkeiten, auf die zurückzukommen ich mir vorbehalte.

Die Bildung und Reinigung der verschiedenen Phenol-Urethane geschieht wie folgt: Das betreffende Phenol wird mit der vierfachen Menge Pyridin und der molekularen Gewichtsmenge Diphenylharnstoffchlorid im Kölbchen mit Steigerrohr eine Stunde lang in siedendem

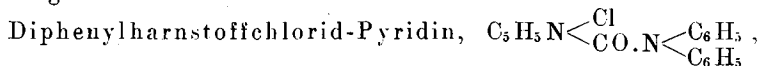
1) H. Erdmann und Huth, Journ. f. prakt. Chem. [2] 53, 45; 56, 7.

2) E. Erdmann, diese Berichte 35, 1851 [1902].

3) J. Herzog, Ber. d. Dtsch. Pharmazeut. Ges. 1905, 121.

Wasser erhitzt, darauf die Lösung unter Umrühren in Wasser gegossen, wobei sich ein rötlicher, mehr oder weniger verschmierter Krystallbrei ausscheidet. Nach Abgießen des Wassers und oberflächlichem Trocknen der Krystallmasse wird diese aus Ligroin, bei hochmolekularen Substanzen aus Alkohol, umkrystallisiert.

Die Reaktion verläuft wahrscheinlich in folgender Weise: Das Diphenylharnstoffchlorid tritt zunächst additionell an das als Lösungsmittel verwendete Pyridin heran, bildet ein den Chlorcarbylen¹⁾ analoges



das dann bei Gegenwart von Phenolen in salzsaures Pyridin und Phenol-Urethan zerfällt: $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \left\langle \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{CO.N} \end{array} \right\rangle \left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\rangle + \text{R.OH} = \text{C}_5\text{H}_5:$

$\text{N} \left\langle \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{H} \end{array} \right\rangle + \text{R.O.CO.N} \left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\rangle$. Löst man nämlich Diphenylharnstoffchlorid unter Fortlassung des Phenols in Pyridin, so bildet sich (am schnellsten bei Belichtung) unter lebhafter Rotfärbung des Ganzen eine reichliche, gut krystallisierte Abscheidung, die sich als das oben genannte Additionsprodukt, als ein Diphenylharnstoffchlorid-Pyridin, erweist.

Die in quantitativer Ausbeute erhaltenen, tief rot gefärbten Krystalle sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Sie sublimieren unter teilweiser Zersetzung und zerfallen bei der Wasserdampfdestillation in Kohlensäure, Diphenylamin und salzsaures Pyridin. In Wasser gelöst, zersetzen sie sich allmählich, so daß ihre Reinigung nur aus einer vollständig wasserfreien Mischung von Alkohol und Äther gelingt, aus der sie in zunächst farblosen, sich am Licht bald rot färbenden Nadeln auskrystallisieren. Diese Nadeln beginnen bei 105° zu erweichen, bei 110° sind sie unter Gasentwicklung geschmolzen. Ihre Zusammensetzung entspricht obiger Formel:

0.1595 g Sbst.: 0.4046 g CO₂, 0.0723 g H₂O. — 0.1792 g Sbst.: 14.2 ccm N (16°, 748 mm). — 0.2621 g Sbst.: 0.1229 g AgCl.

C₁₈H₁₅ON₂Cl. Ber. C 69.53, H 4.87, N 9.01, Cl 11.42.

Gef. » 69.19. » 5.07, » 9.04, » 11.06.

Dieses zunächst entstehende Diphenylharnstoffchlorid-Pyridin gibt mit Phenolen die entsprechenden Urethane in besserer und reinerer Ausbeute als das Diphenylharnstoffchlorid selbst, ist also wohl als das Zwischenprodukt der Reaktion anzusehen.

Es wurden folgende Phenol-Diphenylurethane dargestellt und analysiert:

¹⁾ Chem. Zentralblatt 1900, II, 460 (v. Heydens Patent).

Phenol-Diphenylurethan, $(C_6H_5)_2N.CO.O.C_6H_5$. Beginnt bei 102° zu erweichen, schmilzt zwischen 104° und 105° .

0.1502 g Sbst.: 0.4329 g CO_2 , 0.0693 g H_2O . — 0.1716 g Sbst.: 7.7 ccm N (16° , 750 mm).

Ber. C 78.85, H 5.23, N 4.84.

Gef. » 78.60, » 5.16. » 4.98.

Resorcin-Diphenylurethan, $(C_6H_5)_2N.CO.O.C_6H_4.O.CO.N(C_6H_5)_2$. Schmp. $129-130^\circ$.

0.1098 g Sbst.: 0.309 g CO_2 , 0.0465 g H_2O . — 0.2225 g Sbst.: 11.2 ccm N (16° , 773 mm).

Ber. C 76.76, H 4.84, N 5.59.

Gef. » 76.75, » 4.73, » 5.94.

Pyrogallol-Diphenylurethan, $C_6H_3[O.CO.N(C_6H_5)_2]_3$. Schmp. $211.5-212.5^\circ$.

0.1098 g Sbst.: 0.305 CO_2 , 0.0465 g H_2O . — 0.1502 g Sbst.: 8.4 ccm N (19° , 742 mm).

Ber. C 75.91, H 4.68, N 5.90.

Gef. » 75.76, » 4.73, » 6.24.

o-Kresol-Diphenylurethan, $(C_6H_5)_2N.CO.O.C_6H_4.CH_3$. Schmp. $72-73^\circ$.

0.1441 g Sbst.: 0.4186 g CO_2 , 0.0741 g H_2O .

Ber. C 79.13, H 5.66.

Gef. » 79.22, » 5.75.

m-Kresol-Diphenylurethan. Schmp. $100-101.5^\circ$.

0.1539 g Sbst.: 5.9 ccm N (16° , 748 mm).

Ber. N 4.61. Gef. N 4.37.

p-Kresol-Diphenylurethan. Schmp. $93-94^\circ$.

0.1784 g Sbst.: 6.9 ccm N (16° , 746 mm).

Ber. N 4.61. Gef. N 4.4.

o-Nitrophenol-Diphenylurethan, $(C_6H_5)_2N.CO.O.C_6H_4.NO_2$. Schmp. $113.5-114.5^\circ$.

0.1281 g Sbst.: 0.3205 g CO_2 , 0.0473 g H_2O . — 0.151 g Sbst.: 11.3 ccm N (16° , 742 mm).

Ber. C 68.24, H 4.23, N 8.37.

Gef. » 68.23, » 4.13, » 8.47.

o-Amidophenol-Diphenylurethan, $(C_6H_5)_2N.CO.O.C_6H_4.NH_2$. Bei 173° beginnt Gelbfärbung, bei 177° ist die Substanz gänzlich geschmolzen.

0.1346 g Sbst.: 0.3694 g CO_2 , 0.0578 g H_2O . — 0.1531 g Sbst.: 12.5 ccm N (15° , 746 mm).

Ber. C 74.96, H 5.31, N 9.20.

Gef. » 74.85, » 4.80, » 9.56.

β -Naphthol-Diphenylurethan, $(C_6H_5)_2N.CO.O.C_{10}H_7$.
Schmp. 140.5—141.5°.

0.1091 g Sbst.: 0.3248 g CO₂, 0.0498 g H₂O. — 0.1023 g Sbst.: 3.75 ccm N (14°, 758 mm).

Ber. C 81.36, H 5.06, N 4.12.

Gef. » 81.20, » 5.10, » 4.28.

Eugenol-Diphenylurethan, $(C_6H_5)_2N.CO.O.C_{10}H_{11}O$.
Schmp. 107—108°.

0.1529 g Sbst.: 0.4309 g CO₂, 0.0825 g H₂O. — 0.1142 g Sbst.: 4.1 ccm N (14°, 755 mm).

Ber. C 76.83, H 5.90, N 3.89.

Gef. » 76.86, » 6.03, » 4.17.

Salol-Diphenylurethan, $(C_6H_5)_2N.CO.O.C_{13}H_9O_2$. Schmp.
143—144.5°.

0.2418 g Sbst.: 0.6732 g CO₂, 0.0999 g H₂O. — 0.1962 g Sbst.: 6.2 ccm N (13°, 762 mm).

Ber. C 76.24, H 4.64, N 3.42.

Gef. » 75.93, » 4.62, » 3.72.

Die Diphenyl-Urethane lassen sich sehr leicht verseifen, was bei den Estern des Eugenols, Phenols, β -Naphthols in folgender Weise festgestellt werden konnte: Die betreffenden Urethane wurden in einer Druckflasche 2 Stdn. in siedendem Wasser mit alkoholischer Kalilauge erhitzt, darauf das frei gewordene Diphenylamin mit Wasserdämpfen übergetrieben, schließlich der Rückstand mit Salzsäure übersättigt und die Phenole wieder durch Wasserdämpfe gewonnen.

Die vorstehend beschriebene Urethanbildung der Phenole bietet ein bequemes Mittel dar für die Reinigung derselben. Die Urethane eignen sich ebenso zur Identifizierung der Phenole, denn die Ausbeute ist eine sehr gute, sie schwankt zwischen 70 und 90 % der theoretisch berechneten Menge. Es genügt meist eine Menge von 0.1 g Phenol für die Identifizierung nach dieser Methode.

253. J. v. Braun: Synthese von Amidosäuren aus cyclischen Iminen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 8. April 1907.)

Für die Ueberführung cyclischer sekundärer Basen in Amidosäuren verfügt man seit längerer Zeit bereits über eine von Schotten ausgearbeitete Methode, die als Abbau-Methode bezeichnet werden kann: Acylverbindungen ringförmiger Imine lassen sich durch Oxy-