

661. Otto Diels und Felix Ochs: Über die Bromierung des Urethans.

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

(Eingegangen am 9. November 1907.)

Von reinem Brom wird Urethan selbst bei längerer Einwirkung kaum angegriffen. In alkalischer Lösung gelingt es zwar, wie Hantzsch¹⁾ gefunden hat, die beiden Amidwasserstoffatome gegen Brom auszutauschen, allein das hierbei entstehende Dibromurethan vereinigt sich mit dem gleichzeitig gebildeten Metallbromid zu einer eigentümlichen Doppelverbindung von der Formel:



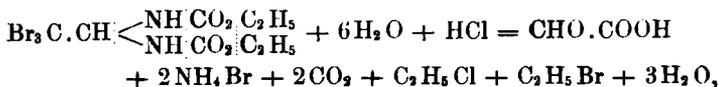
Wir können diese Beobachtungen durchaus bestätigen und hinzufügen, daß uns die Darstellung des Dibrom-urethans aus der erwähnten Doppelverbindung in annähernd reinem Zustande gelungen ist. Dagegen war es uns ebensowenig wie Hantzsch möglich, das Dibromurethan für glatte Umsetzungen zu verwerten.

Wir haben dann die Einwirkung von Brom auf Urethan bei Gegenwart von Halogenüberträgern wie Jod, Eisenchlorid oder reinem Eisen studiert. Am besten hat sich das letztere bewährt, und es gelingt nach dieser Bromierungsmethode, das Urethan in guter Ausbeute in eine Substanz von der Zusammensetzung $\text{C}_8 \text{H}_{13} \text{O}_4 \text{N}_2 \text{Br}_3$ überzuführen. Ihrer Konstitution nach ist diese als Tribromäthylidendiurethan aufzufassen:

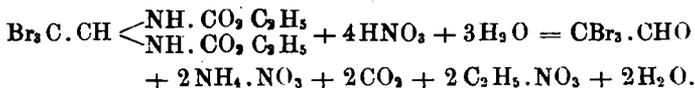


wie sich sowohl durch Spaltungsreaktionen, wie durch die Synthese beweisen läßt.

Während nämlich das Produkt bei der Behandlung mit Salzsäure in Chlor- und Bromäthyl, Kohlensäure, Ammoniak und Glyoxylsäure zerfällt:



erfährt es durch starke Salpetersäure eine Spaltung in Äthylnitrat, Kohlensäure, Ammoniak und Bromal:

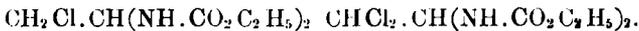


¹⁾ Diese Berichte 27, 1251 [1894].

Endlich läßt es sich synthetisch durch Kondensation von Urethan mit Bromal gewinnen.

Die Entstehung von Tribromäthylidendiurethan bei der direkten Bromierung des Urethans dürfte so zu erklären sein, daß zunächst die Estergruppen bromiert, dann abgespalten werden, worauf durch weitere Halogenierung und Oxydation Bromal gebildet wird. Dieses kondensiert sich schließlich unter den gegebenen Versuchsbedingungen mit zwei Molekülen Urethan.

Ähnliche Vorgänge sind schon mehrfach beobachtet worden. So haben Stenhouse¹⁾ und später C. Bischoff²⁾ durch Behandlung von cyanwasserstoffsäurehaltigem Alkohol mit Chlor zwei Verbindungen erhalten, von denen sich die eine als Mono-, die andere als Dichloräthylidendiurethan herausstellte:



Die letztere entsteht ferner nach den Beobachtungen von W. Schmidt³⁾ bei der Behandlung von Urethan mit Chlor bei 90—100°, offenbar nach einem ähnlichen Reaktionsmechanismus, wie er für das Tribromäthylidendiurethan dargelegt worden ist.

Schließlich muß noch eine Beobachtung von Hantzsch⁴⁾ erwähnt werden, der beim Versuche, die oben erwähnte Doppelverbindung von Dibromurethan und Bromnatrium in ätherischer Lösung mit Natriumamalgam zu reduzieren, eine Substanz erhielt, die als Monobromäthyliden-diurethan aufzufassen ist. Auch sie dürfte ihre Entstehung einer Reihe aufeinanderfolgender Reaktionen verdanken, wobei zunächst das sehr locker gebundene Brom des Dibromurethans auf den Äther einwirkt.

Die Untersuchung des Tribromäthylidendiurethans, sowie die Versuche zur Darstellung des Monobromurethans werden fortgesetzt.

Dibrom-urethan, $\text{Br}_2 \text{N} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$.

50 g der nach Hantzschs Vorschrift dargestellten Doppelverbindung Dibromurethan-Bromkalium werden unter guter Eiskühlung allmählich mit 35 'cm verdünnter Schwefelsäure versetzt. Hierbei verwandelt sich das gelbe Krystallpulver in eine braune, wachsartige Masse. Man verdünnt nun stark mit Wasser und schüttelt dieses Gemenge so lange im Scheidetrichter, bis die anfangs teigige Masse in ein braunes Öl übergegangen ist. Dieses wird von der wäßrigen Lösung getrennt und kurze Zeit im Vakuum über frischem Phosphor-pentoxyd getrocknet. Die Ausbeute beträgt 37 g. Zur Reinigung

¹⁾ Ann. d. Chem. **33**, 92 [1840].

²⁾ Diese Berichte **7**, 628 [1874].

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. **24**, 120 [1881].

⁴⁾ loc. cit.

wird das Produkt sehr vorsichtig im Vakuum destilliert, wobei es unter 10—11 mm Druck bei 100—104° siedet.

0.1084 g Sbst.: 0.0597 g CO₂, 0.0232 g H₂O. — 0.2286 g Sbst.: 12.5 ccm N (17°, 722 mm). — 0.4265 g Sbst.: 0.6419 g AgBr.

C₃H₅O₂NBr₂. Ber. C 14.58, H 2.03, N 5.67, Br 64.78.
Gef. » 15.02, » 2.41, » 6.11, » 64.05.

Wird Dibromurethan bei gewöhnlichem Druck erwärmt, so beginnt bald nach 100° eine lebhaftere Zersetzung, die bei etwa 125° einen explosionsartigen Charakter annimmt.

Die Verbindung bildet ein rotbraunes, durchsichtiges, schweres Öl von bromartigem Geruch, das in Wasser nur wenig löslich ist, während es von den meisten organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen wird.

Tribromäthyliden-diurethan, Br₃C.CH(NH.CO₂C₂H₅)₂.

30 g Urethan werden mit 54 g frisch destilliertem Brom übergossen, 3 g Blumendraht hinzugefügt und das Gemisch 4 Stunden am Rückflußkühler in schwachem Sieden erhalten. Während dieser Zeit entweicht eine reichliche Menge von Bromwasserstoff, die Masse wird dickflüssig und füllt sich schließlich mit schwarzbraunen Krystallen an. Sie wird alsdann in Eiswasser gegossen und mit diesem kräftig verrieben. Das zunächst dunkelbraun gefärbte und harzige Produkt wird bei dieser Behandlung allmählich heller und nimmt eine körnige Struktur an. Man dekantiert die dunkelgefärbte, wäßrige Lösung und verreibt die Krystallmasse mit oftmals erneuertem Wasser, bis dieses schließlich ungefärbt bleibt. Die Krystalle werden dann scharf abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute beträgt 40 g. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in viel siedendem Methylalkohol gelöst und die heiße Lösung in eiskaltes Wasser gegossen. Der sich hierbei abscheidende, dichte, weiße Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und dann noch zweimal aus möglichst wenig siedendem Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält so diamantglänzende, säulenförmige Prismen.

0.2076 g Sbst.: 0.1662 g CO₂, 0.0525 g H₂O. — 0.4028 g Sbst.: 21.6 ccm N (18°, 769 mm). — 0.1502 g Sbst.: 0.1914 g AgBr.

C₈H₁₃O₄N₂Br₃. Ber. C 21.77, H 2.95, N 6.35, Br 54.42.
Gef. » 21.83, » 2.84, » 6.36, » 54.23.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt die Verbindung bei 166—167°.

Sie ist in Wasser und Petroläther so gut wie unlöslich, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln dagegen in der Wärme ziemlich leicht löslich.

Verhalten des Tribromäthyliden-diurethans gegen Salzsäure.

5 g des Bromkörpers werden mit 5 ccm verdünnter Salzsäure (spez. Gew. 1.1) 5 Stunden im Einschlußrohr auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten beobachtet man in dem Rohre zwei Flüssigkeitsschichten. Die obere ist ziemlich farblos, die untere dunkelbraun gefärbt und mit dichten, braunen Flocken erfüllt. Beim Öffnen des Rohres entweicht Kohlensäure. Durch schwaches Erwärmen im Wasserbade wird der leichtflüchtige Teil abdestilliert und in einer gut gekühlten Vorlage zu einer farblosen Flüssigkeit kondensiert. Bei vorsichtiger fraktionierter Destillation geht der größte Teil zwischen 20—21° über. Die Analyse ergab, daß ein Gemisch von Chlor- und Bromäthyl vorliegt. Die braune, wäßrige Lösung, die stark nach Caramel riecht, wird im Exsiccator über Phosphorpentoxyd und Natronkalk eingedunstet. Es hinterbleibt ein Gemenge von Bromammoniumkrystallen und einer geringen Menge einer öligen Flüssigkeit, die ihren Eigenschaften nach zweifellos größtenteils aus Glyoxylsäure besteht.

Verhalten des Tribromäthyliden-diurethans gegen Salpetersäure.

15 g Substanz werden mit 30 ccm konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) $\frac{3}{4}$ Stunden lang am Rückflußkühler zum gelinden Sieden erhitzt. Die Lösung wird hierauf noch heiß mit dem doppelten Volumen Eiswasser versetzt und abgekühlt. Das gebildete Öl wird mit Wasserdampf überdestilliert, im Scheidetrichter vom Wasser getrennt und über Chlorcalcium getrocknet. Durch fraktionierte Destillation erhält man eine bei 86° siedende Fraktion von angenehmem Geruch, die durch die Analyse als Äthylnitrat erkannt wurde. Der Rest des ursprünglichen Öls siedet bedeutend höher. Er geht nach wiederholtem Fraktionieren ziemlich konstant bei 172—173° über. Durch den Siedepunkt und sein sonstiges Verhalten erweist er sich als Bromal. Beim Eindampfen der wäßrigen Mutterlauge erhält man Ammoniumnitratkrystalle.

Synthese des Tribromäthyliden-diurethans aus Bromal und Urethan.

1.3 g Urethan wird mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, 2 g Bromal hinzugegeben und das Gemisch $\frac{1}{4}$ Stunde auf etwa 95° erwärmt. Das Urethan schmilzt, die Farbe des Bromals verschwindet fast völlig, und bald beginnt sich ein dicker Krystallbrei zu bilden, der beim Erkalten fast völlig erstarrt. Man preßt das

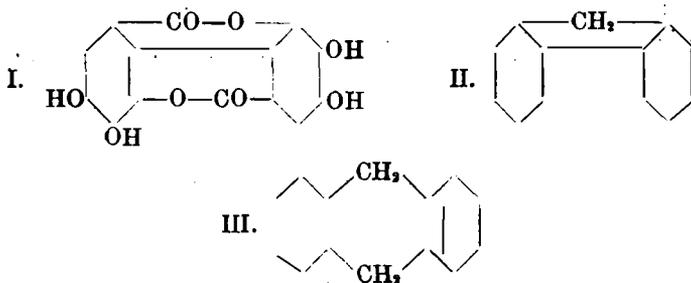
Reaktionsprodukt auf Ton ab und krystallisiert die trockne Substanz aus wenig siedendem Methylalkohol um. Der Schmelzpunkt, sowie die sonstigen Eigenschaften der Verbindung zeigen ihre völlige Identität mit dem durch Bromierung von Urethan gewonnenen Produkte.

662. M. Nierenstein: Beitrag zur Kenntnis der Gerbstoffe.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 7. November 1907.)

Oxydiert man Tannin — einen Gerbstoff der Pyrogallolreihe¹⁾ — in essigsaurer Lösung mit Kaliumpersulfat bei Anwesenheit von wenig konzentrierter Schwefelsäure, so erhält man, wie berichtet²⁾, Ellagsäure (I), der bekanntlich Fluoren (II) als Kohlenwasserstoff zugrunde liegt. Versuche, den Quebrachogerbstoff — einen Pyrocatechingerbstoff — unter denselben Bedingungen zu oxydieren, gaben ein tiefrotes, an das betreffende Phlobaphen erinnerndes Produkt, das bei der Zinkstaubdestillation Anthracen (III) lieferte.



Es war zu erwarten, daß beim Quebrachogerbstoff, dem einerseits der Catechinkern, andererseits entweder das Resorcin oder Phloro-

¹⁾ Von allen in Betracht kommenden Klassifikationen der Gerbstoffe (Kunz-Krause, Pharm. Zentralblatt 1889. Vergl. Th. Körner, Berichte der Deutschen Gerberschule 1889) steht diejenige von Stenhouse (diese Berichte 7, 126 [1874]) in Pyrogallol- und Pyrocatechingerbstoffe — resp. in »Blume« (die aus Ellagsäure besteht) und »Gerbstoffrot« oder »Phlobaphen« gebende Gerbstoffe — den chemischen Anforderungen am nächsten. Allem Anschein nach handelt es sich bei der Phlobaphenbildung, wie bei der Ellagsäure um eine Oxydation; so gelang es mir, eine klare Quebrachogerbstofflösung bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade und beständigem Durchblasen von Luft in das betreffende Phlobaphen fast vollständig überzuführen

²⁾ Diese Berichte 40, 916 [1907].