

Nach diesen Ausführungen sind bisher nur Rhodanide des fünfwertigen und dreiwertigen Molybdäns beständig. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß überhaupt keine Verbindungen des vierwertigen Molybdäns existieren; denn bei Durchsicht der Literatur findet man, daß die wenigen Verbindungen, die vom vierwertigen Molybdän bisher abgeleitet werden, noch sehr einer genaueren Untersuchung bedürfen. Diese Annahme stimmt mit den Messungen von Chilesotti bei der elektrolytischen Reduktion von Molybdänsäuren überein, der Anzeichen für das Vorhandensein eines vierwertigen Molybdäns nicht auffinden konnte. Unsere weiteren Versuche, über die wir später berichten wollen, beschäftigen sich mit dieser Frage.

Von diesem Gesichtspunkte aus mußten wir auch schon gegenwärtig in die vorliegende Kritik der Arbeiten von Sand eintreten, trotzdem dieser Verfasser offenbar noch selbst auf diesem Gebiete weiter arbeitet. Wie schon am Anfang hervorgehoben, boten uns die sehr exakten, präparativen Angaben hierzu keine Veranlassung; auch irrtümliche analytische Befunde sind hier, wo es sich teilweise um unbeständige, immer aber um sehr schwer analytisch zu behandelnde Stoffe handelt, begreiflich und entschuldbar. Durchaus nötig aber erschien es uns, zu betonen, daß in diesen Arbeiten auf teilweise ganz unsichere, analytische Grundlagen hin zur angeblichen Erklärung der Verbindungen mehr als gewagte, zum Teil auch ohne theoretische Begründung ganz neuartig konstruierte Konstitutionsformeln aufgestellt werden, die häufig in der nächsten Arbeit durch ebenso neuartige Formeln ersetzt werden. Hierfür kann jeder Leser in den zitierten Abhandlungen Belege finden.

Berlin. Wissenschaftlich-Chemisches Laboratorium.

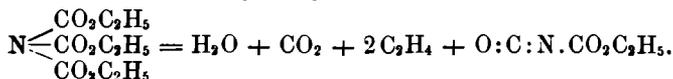
#### 408. Otto Diels und Ernst Jacoby: Über Carboxäthylisocyanat.

(II. Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. Juni 1908.)

Bei der Behandlung von Stickstofftricarbonsäureester mit Phosphorpentoxyd entsteht nach den Beobachtungen von O. Diels und B. Wolf<sup>1)</sup> das Carboxäthylisocyanat:



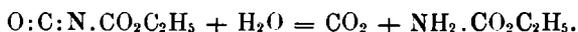
<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 686 [1906].

Der Gedanke lag nahe, diese höchst reaktionsfähige Substanz auf einfachere Weise, nämlich durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf Chlorkohlensäureester darzustellen. Allerdings ist diese Reaktion bereits mehrfach studiert worden; so von Th. Wilm<sup>1)</sup>, der die beiden Komponenten in alkoholischer Lösung aufeinander wirken ließ und als Reaktionsprodukte Allophansäureester, Kohlensäureester und Cyanursäure beobachtete, sowie von Wurtz und Henninger<sup>2)</sup>, die neben anderen Produkten eine Substanz vom Schmp. 118—119° erhielten. Diese Verbindung besitzt zwar die Zusammensetzung des Carboxäthylisocyanats, ist aber nach ihren Eigenschaften mit diesem polymer.

Nach den von uns angestellten Versuchen bildet sich bei der Reaktion zwischen Kaliumcyanat und Chlorkohlensäureester neben viel Äthylcarbonat zweifellos eine gewisse Quantität monomolekularen Carboxäthylisocyanats, allein die Ausbeute ist zu gering und die Trennung vom Kohlensäureester wegen der nahezu gleichen Siedepunkte zu schwierig, als daß Aussicht vorhanden wäre, sich dieses neuen Verfahrens mit Vorteil zu bedienen. Von den inzwischen näher studierten Eigenschaften und Umsetzungen des Carboxäthylisocyanats sei nur eine Auswahl mitgeteilt<sup>3)</sup>.

Gegen höhere Temperaturen ist die Verbindung außerordentlich beständig, und es ist uns weder durch längeres Erhitzen noch auf irgend eine andere Art und Weise gelungen, sie in das von Wurtz und Henninger beschriebene Produkt umzuwandeln.

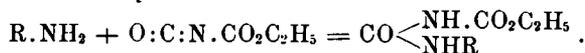
Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt eine glatte Addition von Wasser, wobei das Molekül unter Entbindung von Kohlensäure gespalten wird:



Mit Wasser erhält man, wie bereits früher mitgeteilt worden ist<sup>4)</sup>, Carbonyl-diurethan:



Sehr energisch vereinigt sich Carboxäthylisocyanat mit Aminen, wobei in meist sehr glatter Reaktion die entsprechenden, schön kristallisierenden Allophansäureester entstehen:



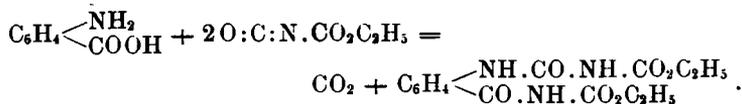
Etwas anders gestaltet sich der Reaktionsverlauf bei der An-  
thranilsäure. Während man nämlich die Bildung einer Carbox-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **192**, 243 [1878].    <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. **44**, 26 [1885].

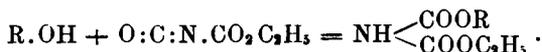
<sup>3)</sup> Näheres ist zu ersehen aus der Inaugural-Dissertation des Hrn. Ernst Jacoby (Berlin 1907).

<sup>4)</sup> loc. cit.

äthyl-uramido-benzoesäure erwarten sollte, beteiligt sich auch die Carboxylgruppe an der Reaktion und unter Kohlensäureentwicklung werden 2 Moleküle Isocyanat aufgenommen:



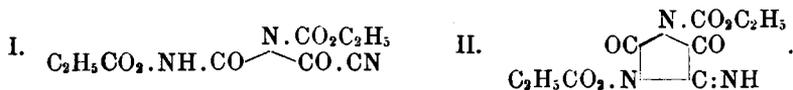
Vollkommen normal dagegen verläuft die Einwirkung von Carboxäthylisocyanat auf Alkohole, Phenole und Oxime, wobei die durch Krystallisationsvermögen ausgezeichneten Imino-dicarbon säure-ester erhalten werden:



Mit Essigsäureanhydrid setzt sich die Verbindung in Acetylurethan um. Dieses Resultat dürfte so zu deuten sein, daß zunächst in normaler Weise Diacetylurethan entsteht:

$\text{O}:\text{C}:\text{N}:\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} = \text{CO}_2 + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{N}:\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , welches aber infolge der sehr großen Zersetzlichkeit, die man bei einer derartigen Substanz voraussetzen muß, mit Leichtigkeit eine Acetylgruppe verliert und sich so in Monoacetylurethan verwandelt.

Endlich wurde das Verhalten von Carboxäthyl-isocyanat gegen Blausäure geprüft. Es zeigte sich, daß die beiden Stoffe nur bei Gegenwart schwacher Alkalien, wie Pyridin, Cyankalium oder Soda mit einander reagieren<sup>1)</sup>. Unter diesen Bedingungen vereinigen sich 2 Moleküle des Cyanats mit 1 Molekül Blausäure, ähnlich wie dies W. Dieckmann und H. Kämmerer<sup>2)</sup> beim Phenylisocyanat beobachtet haben. Analog dieser Umsetzung wird man für das aus Carboxäthyl-isocyanat gewonnene Reaktionsprodukt zwei Formeln diskutieren können:



Wenngleich manche Argumente für Formel II zu sprechen scheinen, so ließ sich doch bisher eine völlig sichere Entscheidung hierüber nicht herbeiführen. Die Untersuchung des Carboxäthyl-isocyanats wird fortgesetzt.

<sup>1)</sup> Vergl. hierzu A. Lapworth, Proc. chem. soc. **19**, 189 [1903]; **20**, 54 [1904]; Journ. chem. soc. **83**, 999 [1903]; ferner E. Knoevenagel, diese Berichte **37**, 4065 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **38**, 2977 [1905].

### Bildung von Carboxäthyl-isocyanat aus Chlorkohlensäureester und Kaliumcyanat.

30 g feingepulvertes Kaliumcyanat werden mit 40 g Chlorkohlensäureester 3 Tage lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wird vom unveränderten Kaliumcyanat und vom gebildeten Chlorkalium abfiltriert und das Filtrat der Destillation unterworfen. Hierbei geht zuerst unveränderter Chlorkohlensäureester, sodann zwischen 116—119° (773 mm) die Hauptmenge über. Sie besitzt den eigentümlich stechenden Geruch des Carboxäthyl-isocyanats, besteht aber zum großen Teil aus Kohlensäureester. Der nahe Siedepunkt beider Körper erlaubt keine Trennung durch fraktionierte Destillation. Um den Gehalt an Carboxäthyl-isocyanat festzustellen, wurde das Produkt mit Anilin versetzt, der entstandene Phenyl-allophansäureester abfiltriert und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an dieser Substanz betrug etwa 6 g. Daraus geht hervor, daß bei der Reaktion nur etwa 3 g Carboxäthyl-isocyanat gebildet worden sind. Wendet man statt Kaliumcyanat die betreffende Silberverbindung an und arbeitet unter den eben beschriebenen Versuchsbedingungen, so läßt sich die Bildung von Carboxäthyl-isocyanat überhaupt nicht konstatieren.

### Beständigkeit des Carboxäthyl-isocyanats bei höherer Temperatur.

Erhitzt man Carboxäthyl-isocyanat 8 Tage lang im Einschlußrohr im siedenden Wasserbade, so verändert sich das Aussehen der Substanz nicht im geringsten. Auch beim 24-stündigen Erhitzen auf 200° tritt keine Zersetzung ein, und bei der Destillation geht das so behandelte Produkt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, bei der Siedetemperatur des Carboxäthyl-isocyanats über.

### Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure.

Bringt man Carboxäthyl-isocyanat mit konzentrierter Schwefelsäure zusammen, so erwärmt sich das Gemenge stark und unter Bildung dichter Nebel tritt eine Gasentwicklung ein. Fährt man unter guter Kühlung mit dem Zusatz von Schwefelsäure so lange fort, bis die Gasentwicklung nachgelassen hat, so erhält man schließlich ein farbloses, zähes Öl, das man in Eiswasser aufnimmt und durch Alkali wieder abscheidet. Es siedet bei 184—186°, erstarrt beim Abkühlen krystallinisch und schmilzt dann bei 50°, wodurch seine Identität mit Urethan erwiesen ist.

### Verhalten gegen Amine und Aminosäuren.

Daß das Carboxäthyl-isocyanat mit Aminen sehr glatt unter Bildung von Allophansäureestern reagiert, ist bereits früher erwähnt worden.

Die weitere Untersuchung hat sich auf Äthylamin, Anilin, Piperidin, Glykokollester und Hydrazin erstreckt, und es hat sich gezeigt, daß in allen diesen Fällen die Reaktion in normaler Weise und sehr glatt verläuft<sup>1)</sup>.

In etwas anderer Weise vollzieht sich die Umsetzung mit Anthranilsäure (vergl. oben).

1.9 g Anthranilsäure werden in Äther aufgelöst und vorsichtig mit 3.2 g Carboxäthyl-isocyanat versetzt. Die Reaktion tritt sofort ein, und unter starkem Aufschäumen und beträchtlicher Wärmeentwicklung entweicht reichlich Kohlensäure. Das Reaktionsprodukt, ein weißes Pulver, wird abgesaugt und zur Reinigung zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 84 % der Theorie. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1793 g Sbst.: 0.3432 g CO<sub>2</sub>, 0.084 g H<sub>2</sub>O. — 0.1441 g Sbst.: 15.9 ccm N (23°, 754 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 52.10, H 5.26, N 13.00.  
Gef. » 52.22, » 5.25, » 12.84.

Beim Erhitzen im Capillarrohr fällt die Substanz gegen 200° zu einer undurchsichtigen Masse zusammen, die sich beim weiteren Erhitzen mehr und mehr zusammenzieht und bei etwa 225° unter lebhafter Gasentwicklung in eine am Glase haftende, grünlichgelbe Masse übergeht. Die Verbindung ist sehr schwer löslich in heißem Wasser, ebenso in Aceton und Alkohol, fast unlöslich in Benzol und Äther. Sie besitzt saure Eigenschaften und bildet ein in langen Nadeln kristallisierendes Kaliumsalz.

#### Verhalten gegen Essigsäureanhydrid.

4 g frisch destilliertes Essigsäureanhydrid werden mit 3 g Carboxäthyl-isocyanat versetzt, wobei alsbald eine schwache Kohlensäureentwicklung einsetzt. Das Gemisch wird unter sorgfältigem Schutz vor Feuchtigkeit eine halbe Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und alsdann der Destillation unterworfen. Bei 137° geht zunächst Essigsäureanhydrid über, worauf die Temperatur bald auf etwa 205° steigt. Es destillieren dann 3 g einer Verbindung [bei 205—215°], die bereits im Kühlrohr erstarrt. Zur Reinigung wird diese Substanz aus Petroläther umkrystallisiert und zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1871 g Sbst.: 0.314 g CO<sub>2</sub>, 0.1137 g H<sub>2</sub>O. — 0.1581 g Sbst.: 14.1 ccm N (19°, 763 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 45.80, H 6.81, N 10.60.  
Gef. » 45.66, » 6.79, » 10.54.

<sup>1)</sup> Vergl. die oben erwähnte Dissertation von E. Jacoby.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt der Körper bei 76—77°. Hierdurch, wie durch die Analyse wurde seine Identität mit Acetylurethan festgestellt, welches bisher durch Behandlung von Urethan mit Acetylchlorid dargestellt worden ist<sup>1)</sup>.

Verhalten gegen hydroxylhaltige Substanzen, wie  
Alkohole, Phenole und Oxime.

Bei der Umsetzung von Carboxäthyl-isocyanat mit Alkoholen erhält man in sehr glatter Reaktion die entsprechenden Iminodicarbonsäureester. Es wurden auf diese Weise der Diäthyl-, ferner der Methyläthyl- und endlich der Äthylamyl-iminodicarbonsäureester dargestellt<sup>2)</sup>.

Zur Gewinnung des Äthylphenyl-esters wurde folgendermaßen verfahren:

3.2 g Carboxäthyl-isocyanat werden unter Kühlung mit 2.2 g Phenol vermischt. Es entsteht ein zähes, dickflüssiges Öl, das auf keine Weise zum Erstarren gebracht werden konnte. Unter vermindertem Druck (14 mm) destilliert, geht die Hauptmenge zwischen 130—139° über. Diese Fraktion wird nochmals destilliert und ergibt zwischen 136—139° ein farbloses Öl, dessen Geruch sehr schwach an Phenol erinnert. Die Ausbeute beträgt 50% der Theorie.

0.1516 g Sbst.: 0.3184 g CO<sub>2</sub>, 0.0738 g H<sub>2</sub>O. — 0.1682 g Sbst.: 9.7 ccm N (22°, 756 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 57.41, H 5.3, N 6.68.  
Gef. » 57.29, » 5.45, » 6.81.

Das Öl ist sehr hygroskopisch; es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, fast unlöslich in Petroläther und kaltem Wasser.

Daß auch zur Charakterisierung von Oximen Carboxäthyl-isocyanat brauchbar ist, beweist folgendes Beispiel: 3.2 g Isonitroso-methylpropylketon werden in Äther gelöst und mit 3.5 g Carboxäthyl-isocyanat versetzt. Die Reaktion wird durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Wird alsdann der Äther abgedunstet, so bleibt ein helles Öl zurück, das beim Verreiben mit Eiswasser krystallinisch erstarrt. Die Ausbeute beträgt etwa 6.2 g. Die Verbindung läßt sich aus Petroläther umkrystallisieren und bildet dann kleine Nadelchen. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1503 g Sbst.: 0.2581 g CO<sub>2</sub>, 0.0816 g H<sub>2</sub>O. — 0.1723 g Sbst.: 17.4 ccm N (22°, 757 mm).

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 9, 299 [1874].

<sup>2)</sup> Vergl. die bereits genannte Dissertation des Hrn. E. Jacoby.

$C_9H_{14}O_5N_2$ . Ber. C 46.95, H 6.08, N 12.10.

Gef. » 46.86, » 6.15, » 11.97.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Substanz nach vorheriger Sinterung unter Gasentwicklung bei 44—46°. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, Benzol, etwas schwieriger in Petroläther.

Verhalten von Carboxäthyl-isocyanat gegen Blausäure.

Wasserfreie Blausäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Carboxäthyl-isocyanat ein. Wird die Reaktion aber durch Spuren alkalisch wirkender Agenzien wie Cyankalium, Pyridin oder Soda eingeleitet, so verläuft sie explosionsartig. Mäßigt man den Verlauf durch gute Kühlung, so tritt einige Minuten nach dem Zusammenbringen von 4 g Carboxäthyl-isocyanat mit 2 g wasserfreier Blausäure ein heftiges Aufkochen ein. Das gesamte Reaktionsprodukt erstarrt in der Kälte zu einer glasartigen Masse, die beim Verreiben mit Äther in ein weißes Krystallpulver übergeht. Es wird in Aceton gelöst und mit wenig Petroläther versetzt, wobei nach mehrstündigem Stehen die gesamte Menge sich abscheidet. Die Ausbeute beträgt etwa 80% vom Gewichte des angewandten Isocyanats. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1701 g Sbst.: 0.2616 g  $CO_2$ , 0.0652 g  $H_2O$ . — 0.1840 g Sbst.: 26 ccm N (23°, 759 mm).

$C_9H_{11}O_6N_3$ . Ber. C 42.00, H 4.24, N 16.34.

Gef. » 41.92, » 4.29, » 16.27.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Verbindung unter Zersetzungserscheinungen bei etwa 125°. Sie ist fast unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in der Kälte in Aceton, Essigester, Eisessig, Alkohol und Benzol. Sie besitzt schwach saure Eigenschaften und löst sich daher in verdünnten Alkalien auf. Beim Einleiten von Kohlensäure in diese Lösung wird unter deutlicher Erwärmung Blausäure entbunden.