

**69. Wilhelm Steinkopf und H. M. Daege: Zur Kenntnis
aliphatischer Nitrokörper. IX. Mitteilung¹⁾:
Über die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Nitromethan-
und Nitroäthan-Natrium.**

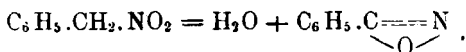
[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 14. Februar 1911.)

Überläßt man Natrium-nitromethan in einer benzolischen Phenylisocyanatlösung einige Wochen sich selbst, so bilden sich nach den Untersuchungen von Michael²⁾ die leicht trennbaren Natriumsalze von (wenig) Nitro-malonanilid und Nitro-essigsäureanilid. Die Konstitution des Nitro-essigsäureanilids konnte dabei durch Reduktion zum Glykokoll so gut wie sichergestellt werden.

Wir haben versucht, das Nitro-essigsäureanilid, das übrigens, wie wir fanden, schneller durch einstündiges Erhitzen der Komponenten auf dem Wasserbade entsteht, durch Verseifung in Nitro-essigsäure überzuführen; dies gelang in der Tat beim Kochen mit starker, wäßriger Kalilauge. Dadurch war zunächst die Konstitution des Nitro-essigsäureanilids völlig festgelegt; sodann aber konnte man nun hoffen, durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf homologe Nitromethane leicht zu homologen α -Nitrofettsäuren zu gelangen.

Versuche, homologe Nitromethane mit Phenylisocyanat zu kondensieren, lagen bereits vor; doch hatte man dabei nicht, wie beim Nitromethan, die Natriumsalze, sondern die freien Nitrokohlenwasserstoffe verwendet. Nitromethan und Nitroäthan ließ sich auch bei 100° mit Phenylisocyanat nicht in Reaktion bringen³⁾; Phenyl-nitromethan reagierte ebenfalls nicht; *aci*-Phenyl-nitromethan lieferte mit Phenylisocyanat lediglich *s*-Diphenyl-harnstoff. Die Bildung des Diphenylharnstoffs konnte natürlich nur durch aus dem Phenylnitromethan abgespaltenes Wasser bedingt sein, und die Wasserabspaltung sollte nach Hantzsch und Schultze⁴⁾ aus einer Molekel Phenylnitromethan unter Übergang desselben in Benzonitril-oxyd erfolgen:



Das Benzonitril-oxyd konnte dabei nicht gefaßt werden.

Die Einwirkung von Natrium-nitroäthan auf in Benzol gelöstes Phenylisocyanat, die wir sowohl bei Zimmertemperatur wie auf

¹⁾ VIII. Mitteilung: Steinkopf und Supan, B. 43, 3239 [1910].

²⁾ Michael, B. 29, 1796 [1896]; 33, 40 [1905]. ³⁾ Michael, l. c.

⁴⁾ Hantzsch und Schultze, B. 29, 2254 [1896].

dem Wasserbade durchführten, ergab nun in keinem Falle das nach der Gleichung

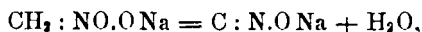
$$\text{CH}_3\text{.CH:NO.ONa} + \text{C}_6\text{H}_5\text{.N:C:O} = \text{CH}_3\text{.C:(NO.ONa).CO.NH.C}_6\text{H}_5$$

erwartete Natriumsalz des α -Nitro-propionanilids, das durch Verseifung in α -Nitro-propionsäure hätte übergeführt werden sollen, sondern es entstand, außer einem in Benzol unlöslichen Produkt, das sich durch Extrahieren mit Äther unschwer in Natriumcarbonat und *s*-Diphenyl-harnstoff trennen ließ, ein in Benzol löslicher Körper vom Schmp. 146°, der identisch war mit dem schon bekannten Triphenyl-biuret, $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{.CO.N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{.CO.NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$. Bei einigen, anscheinend ganz analog durchgeführten Versuchen entstand außerdem in größerer oder geringerer Menge Triphenylisocyanurat, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{.N:CO})_3$; die genauen Versuchsbedingungen, die gerade zur Bildung dieses Körpers nötig sind, konnten bisher nicht ermittelt werden¹⁾. Außerdem bildete sich ein Gas, das Stickstoff war.

Daraufhin wurden auch die bei der Reaktion zwischen Nitromethan-natrium und Phenylisocyanat entstehenden Produkte nochmals genauer untersucht, und es zeigte sich, daß auch hier, sowohl beim Arbeiten in der Kälte wie auf dem Wasserbade, außer den schon erwähnten Aniliden der Nitro-essigsäure und Nitro-malonsäure, ein in Wasser unlöslicher Körper entstanden war, der aber nicht, wie Michael²⁾ vermutete, Triphenyl-isocyanurat, sondern *s*-Diphenyl-harnstoff war; im benzolischen Filtrate fanden sich kleine Mengen von Triphenyl-biuret.

Die Bildung des Triphenyl-isocyanurats bei der Einwirkung von Natrium-nitroäthan auf Phenylisocyanat ist leicht verständlich, da es ja bekanntlich auch mit anderen Salzen, wie Kaliumacetat, Natriumformiat etc. leicht entsteht³⁾. Merkwürdiger ist dagegen das Auftreten von Diphenylharnstoff, der doch nur der Einwirkung auf Phenylisocyanat seine Entstehung verdanken kann.

Beim Nitromethan-natrium wäre eine Abspaltung von Wasser aus einer Molekel zwar denkbar, aber wenig wahrscheinlich; denn dabei hätte Knallnatrium entstehen müssen:



¹⁾ Die Versuche, bei denen Triphenyl-isocyanurat entstand, wurden mit frisch von Kahlbaum bezogenem Phenylisocyanat angestellt, während das Phenylisocyanat bei den Versuchen, die kein Triphenyl-isocyanurat lieferten, zwar auch von Kahlbaum stammte, aber schon längere Zeit im hiesigen Institut aufbewahrt wurde. Vielleicht spielen hier in ähnlicher Weise katalytische Einflüsse eine Rolle, wie sie Scholl (A. 345, 377 [1906]) beobachtet hat.

²⁾ Michael, l. c.

³⁾ A. W. Hofmann, B. 18, 764 [1885].

und dies hätte sich auch in geringen Mengen durch seine explosiven Eigenschaften immerhin bemerkbar machen müssen. Beim Nitroäthan-natrium aber kann die Wasserabspaltung nicht, wie es Hantzsch und Schultze¹⁾ für das Phenyl-nitromethan annehmen, aus einer, sondern muß mindestens aus zwei Molekeln erfolgt sein.

Da jedoch im Reaktionsgemisch nur völlige Zersetzungsprodukte (Stickstoff, Natriumcarbonat) aufgefunden wurden, so läßt sich Sicheres über die Art der Wasserabspaltung nicht sagen. Jedenfalls ist es wahrscheinlich, daß auch beim Nitromethan-natrium und beim Phenyl-nitromethan, zumal letzteres nur in der *aci*-Form reagiert, die Wasserabspaltung aus zwei Molekeln erfolgt, so daß die Meinung Hantzschs, es entstünden dabei Nitriloxyde, kaum zutreffen dürfte. Bei dem leichten Übergang des Benzonnitriloxyds in das beständige Diphenyl-glyoximperoxyd (resp. Diphenyl-furoxan)²⁾ hätte man übrigens, wenn das Nitriloxyd wirklich entstanden wäre, sein Polymerisationsprodukt vermutlich ziemlich leicht auffinden müssen.

Der Verlauf der Reaktion zwischen Nitroäthan-natrium und Phenylisocyanat steht übrigens im Gegensatz zu der von Michael³⁾ aufgestellten Theorie, wonach jedes chemische System zu derjenigen Anordnung hinstrebt, bei welcher das Maximum der chemischen Neutralisation erreicht wird. Demnach hätte man erwarten sollen, daß hier analog wie beim Nitromethan, das Natriumsalz des α -Nitropropionsäure-anilids gebildet würde, in dem das Natrium fraglos stärker als im Nitroäthan-natrium abgesättigt wäre, indessen vollzieht sich entweder eine Wasserabspaltung oder eine Polymerisation des Cyanats analog wie beim Natriumäthylat oder Natrium-äthylacetessigester.

Die Bildung des Triphenyl-biurets schließlich ist offenbar der Einwirkung überschüssigen Phenylisocyanats auf Diphenylharnstoff zuzuschreiben⁴⁾.

Experimentelles.

Nitromethan-natrium und Phenylisocyanat.

20 g Nitromethan, gelöst in 60 ccm Benzol, und 7.4 g Natriumdraht wurden unter Wasserkühlung solange stehen gelassen, bis alles Natrium verschwunden war. Nach mehrfachem Dekantieren mit Benzol wurde das Natriumsalz mit 60 ccm frischem Benzol über-

¹⁾ Hantzsch und Schultze, loc. cit.

²⁾ Wieland, B. 40, 1620 [1907].

³⁾ Michael, B. 38, 23 [1905].

⁴⁾ Kühn und Henschel, B. 21, 504 [1888].

schichtet, und dazu wurden 40 g Phenylisocyanat gegeben. Ganz gleich, ob man jetzt nach der Vorschrift Michaels¹⁾ 3 Wochen stehen ließ, oder ob man 1—1½ Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler mit aufgesetztem Chlorcalcium-Rohr erwärmte, stets entstanden etwa 50 g eines gelben Niederschlages, während das Benzol eine rote Färbung annahm. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Benzol und wenig Äther ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Beim Behandeln mit eiskaltem Wasser ging der größere Teil mit gelber Farbe in Lösung; bei vorsichtigem Ansäuern der Lösung mit Essigsäure 1:3 fiel ein gelber Niederschlag aus, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser den Schmp. 135—137° zeigte (Schmelzpunkt für Nitro-essigsäureanilid von Michael angegeben zu 138—139°).

0.2898 g Sbst.: 39.7 ccm N (21°, 756 mm).

$C_8H_8O_2N_2$. Ber. N 15.55. Gef. N 15.51.

Der in kaltem Wasser unlösliche Teil ließ sich beim Kochen mit Wasser zum Teil in Lösung bringen. Nach dem Filtrieren und Versetzen des Filtrats mit Essigsäure 1:3 fiel wenig Nitro-malonanilid aus. Der auch in heißem Wasser unlösliche Teil wurde nach dem Trocknen auf Ton aus Alkohol umkrystallisiert. Glänzende Nadeln, die nach Schmelzpunkt (232—233°) und Analyse *s*-Diphenylharnstoff waren:

0.1034 g Sbst.: 0.2790 g CO₂, 0.0580 g H₂O.

$C_{13}H_{12}ON_2$. Ber. C 73.58, H 5.66.
Gef. » 73.59, » 6.23.

Das ursprüngliche, rotgefärbte Benzolfiltrat wurde im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Dabei schieden sich außer etwas schmieriger Substanz Krystalle ab, die mit Äther aufs Filter gespült, mehrfach gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert wurden. Glänzende Nadeln vom Schmp. 146—147°. Mischschmelzpunkt mit Triphenylbiuret, das aus Diphenylharnstoff und Phenylisocyanat hergestellt war²⁾, = 146—147°.

0.1014 g Sbst.: 0.2694 g CO₂, 0.0510 g H₂O.

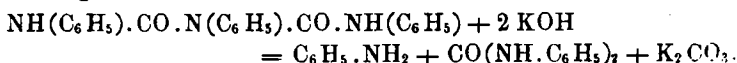
$C_{20}H_{17}O_2N_3$. Ber. C 72.51, H 5.14.
Gef. » 72.46, » 5.59.

Beim Kochen von 1 Teil Triphenylbiuret mit 9 Teilen Kalilauge 1:1 entstand ein festes Produkt, das sich zum Teil in verdünnter Salzsäure unter Kohlendioxydentwicklung löste (Kaliumcarbonat). Beim Umkrystallisieren aus Alkohol schoß Diphenylharnstoff in

¹⁾ Michael, loc. cit.

²⁾ Kühn und Henschel, loc. cit.

glänzenden Blättchen vom Schmp. 233° an. Dem alkalischen Filtrat konnte mit Äther Anilin, kenntlich am Geruch und an der Cyanol-Reaktion, entzogen werden. Die Reaktion vollzieht sich also nach der Gleichung:



Verseifung des Nitro-essigsäureanilids.

2 g Nitroessigsäureanilid wurden mit 15 ccm Kalilauge 1:1 1/2 Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der entstandene krystalline Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit Alkohol gewaschen, in Kalilauge 1:3 kalt gelöst, von wenig Ungelöstem durch Filtrieren getrennt und mit Alkohol ausgefällt. Es schied sich ein voluminöser, weißer Niederschlag aus (1.5 g), der nach nochmaligem Lösen in Kalilauge und Fällen mit Alkohol den von nitro-essigsäurem Kalium geforderten Kaliumgehalt zeigte.

0.1570 g Sbst.: 0.1510 g K₂SO₄.

C₂H₄O₄NK₂. Ber. K 43.09. Gef. K 43.11.

Durch Ansäuern der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes mit der berechneten Menge Salzsäure in der früher beschriebenen Weise¹⁾ konnte Nitro-essigsäure vom Schmp. 88—89° erhalten werden.

Nitroäthan-natrium und Phenylisocyanat.

a) In der Wärme. Zu Natrium-nitroäthan, das in derselben Weise wie Natrium-nitromethan aus 6.5 g Nitroäthan und 1.9 g Natrium hergestellt war, wurden nach dem Aufschlänmen in 35 g trockenem Benzol 20 g Phenylisocyanat gegeben und das Ganze 4 Stunden am Rückflußkühler mit aufgesetztem Chlorcalcium-Rohr auf dem Wasserbade erhitzt. Der entstandene gelbe Niederschlag (16.5 g) wurde durch Filtrieren von der rotbraunen, benzolischen Mutterlauge getrennt und mit Benzol gewaschen. Dann wurde er mit kaltem Wasser durchgeschüttelt; die wäßrige Lösung gab beim Ansäuern mit Essigsäure lediglich starke Kohlendioxyd-Entwicklung. Der Rückstand (7.1 g), der alkalifrei war und sich auch in heißem Wasser nicht löste, ergab nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol die glänzenden, bei 235° schmelzenden Nadeln des *s*-Diphenyl-harnstoffs.

Das benzolische Filtrat lieferte nach dem Eindunsten, Waschen mit Äther und Umkrystallisieren aus Alkohol die bei 146—147° schmelzenden Krystalle des Triphenyl-hiurets.

b) In der Kälte. Der Versuch wurde analog wie der vorige durchgeführt, nur wurde statt des Erhitzens 14 Tage unter Kühlung mit Wasser von Zimmertemperatur stehen gelassen. Das in Benzol unlösliche Produkt wurde im Soxhlet längere Zeit mit Äther, zum Schluß mit Alkohol extrahiert, bis dieser keine feste Substanz mehr aufnahm. Der rein weiße Rück-

¹⁾ Steinkopf und Supan, B. 43, 3249 [1910].

stand erwies sich als Kaliumcarbonat. Der Äther schied beim Eindunsten Diphenylharnstoff ab.

Die benzolische Mutterlauge lieferte nach dem Eindunsten des Benzols und entsprechender Reinigung des Rückstandes Triphenylbiuret vom Schmp. 146—147°.

0.1405 g Sbst.: 15.3 ccm N (16°, 740 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N_3$. Ber. N 12.68. Gef. N 12.36.

Wie schon erwähnt, wurden zuweilen, insbesondere bei einem dem letzteren ganz analogen Versuch, bei dem das Gefäß, damit das bei der Reaktion entstehende Gas untersucht werden konnte, luftdicht durch einen mit Hahn versehenen Gummistopfen verschlossen war, im benzolischen Rückstand neben einem tiefer schmelzenden Produkt (wahrscheinlich Diphenylharnstoff) große, prismatische Krystalle erhalten, die nach dem mechanischen Ausschleichen aus der übrigen, feinpulvrigen Masse, Abwaschen mit Benzol und Umkrystallisieren aus Alkohol Schmp. 271—272° und Analysenwerte des Triphenylisocyanurats zeigten.

0.1531 g Sbst.: 15.7 ccm N (20°, 766 mm)

$C_{21}H_{15}N_3O_3$. Ber. N 11.76. Gef. N 11.85.

Im Kolben befand sich starker Druck. Das entstandene Gas wurde über Kalilauge aufgefangen. Es erwies sich als Stickstoff.

70. Otto Ruff und Hans Goerges: Über das Lithiumimid und einige Bemerkungen zu der Arbeit von Dafert und Miklausz: »Über einige neue Verbindungen von Stickstoff und Wasserstoff mit Lithium.«

[Aus dem Anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 13. Februar 1911.)

Die HHrn. Dafert und Miklausz haben in ihrer höchst interessanten Arbeit¹⁾ gezeigt, daß metallisches Lithium sich mit reinem Stickstoff schon in der Kälte zu einem sehr reaktionsfähigen Lithiumnitrid umsetzt, und daß dieses Lithiumnitrid bei 220—250° Wasserstoff aufnimmt, dabei eine neue Verbindung bildend, welche sie als »Trilithium-ammonium« der Zusammensetzung Li_3NH_4 bezeichnen. Der letztgenannte Stoff spaltet zwischen 340° und 480° zwei Atome Wasserstoff ab, und es hinterbleibt ein Produkt der Zusammensetzung Li_3NH_2 , das Trilithium-amid genannt wird. Zum Schluß ihrer Arbeit

¹⁾ M. 31, 981 [1910].