

424. Eduard Kopetschni: Über die Darstellung phenyl-carbaminsaurer Salze.

[Mitteilung aus dem Techn.-chem. Institut der Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 14. Juli 1914.)

Die Übertragung der Kolbeschen Salicylsäure-Synthese auf stickstoffhaltige Benzolabkömmlinge wurde bereits von W. Hentschel und später eingehend von J. Houben untersucht. Hentschel¹⁾ versuchte, Phenylurethan durch Erhitzen mit Natrium-phenolat in eine Amino-benzoesäure überzuführen, erhielt jedoch statt dieser *symm.* Diphenyl-harnstoff. Houben und Mitarbeiter²⁾ zeigten, daß die aus sekundären Basen nach einer von Houben³⁾ beschriebenen Methode dargestellten phenylcarbaminsäuren Jodmagnesiumsalze beim Erhitzen in oft erheblichem Maße und zwar vorwiegend zu Derivaten der *p*-Amino-benzoesäure umgelagert werden, während bei den analog gewonnenen Salzen primärer Basen nur Zersetzung beobachtet wurde. Die bei diesen Untersuchungen dargestellten phenylcarbaminsäuren Jodmagnesiumsalze wurden in Form bordeauxroter, vielleicht noch ein Molekül Äther komplex gebunden enthaltender Öle gewonnen, aus denen die Isolierung eines reinen Produktes nicht gelang⁴⁾.

Einfache Salze der Phenylcarbaminsäure waren bisher in dieser Richtung noch nicht untersucht. In der Absicht, Versuche unter Anwendung von Alkalisalzen der Phenylcarbaminsäure durchzuführen, suchte ich nach einer Darstellungsmethode für diese letzteren. E. Mohr⁵⁾ hatte bereits die Darstellung von phenylcarbaminsäurem Barium aus Phenyl-isocyanat und Barytlösung beschrieben, jedoch krystallisierte dieses mit 2 Molekülen Wasser. Ebenso krystallisiert das neuerdings von W. Schlenk und E. Markus⁶⁾ durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Diphenylamin-kalium dargestellte Kaliumsalz der Diphenylamin-carbaminsäure, aus seiner wäßrigen Lösung mittels Natronlauge abgeschieden, gleichfalls mit 2 Molekülen Krystallwasser.

Ich versuchte nun eine direkte Darstellung phenylcarbaminsaurer Salze aus Anilin, Kohlendioxyd und Alkalimetall und konnte

¹⁾ J. pr. [2] **27**, 498 [1883]; vergl. auch B. **17**, 1287 [1884] und B. **18**, 977 [1885].

²⁾ B. **42**, 3729, 4488, 4815 [1909]. ³⁾ B. **37**, 3978 [1904].

⁴⁾ J. Houben und A. Schottmüller, B. **42**, 3752 [1909].

⁵⁾ J. pr. [2] **73**, 177 und 228 [1906]; vergl. auch J. pr. [2] **89**, 208 [1914].

⁶⁾ B. **47**, 1673 [1914].

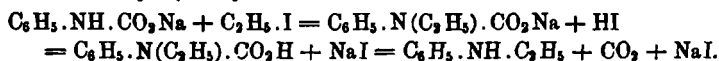
bei Einwirkung von Natrium auf siedendes Anilin unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd die Bildung von phenyl-carbaminsaurem Natrium beobachten. Diese Reaktion erfolgt jedoch nur langsam und führt, da ein Teil des Natriums stets unverändert bleibt, zu stark verunreinigten Produkten.

Etwas bessere Resultate werden erzielt, wenn man das Natrium während der Reaktion durch schnelle Rotation mittels eines Wittschen Rührers fein verteilt. Eine vollständige Umsetzung wurde jedoch erst erreicht, als die Reaktion unter Druck vorgenommen wurde. Zu diesem Zweck wurden kleine Stücke Natrium in einer Ipatiewschen Bombe in der 50-fachen Menge Anilin suspendiert und Kohlendioxyd bis zu einem Druck von 45 Atm. eingelassen. Hierauf wurde die Bombe in einem elektrischen Widerstandsofen auf eine Außentemperatur von 220–240° erhitzt, wobei der Druck auf 75 Atm. stieg. Nach dem Erkalten war das Natrium meist völlig verschwunden, und der Bombeninhalt bestand aus voluminösem, schwach dunkel gefärbtem, phenylcarbaminsaurem Natrium, das durch Waschen mit Äther von überschüssigem Anilin befreit wurde. Das zurückbleibende, lockere Pulver bestand zum allergrößten Teil aus carbaminsaurem Salz, war jedoch, wie Alkalibestimmungen ergaben, ebenfalls nicht rein. Es erwies sich also, im Gegensatz zu dem noch zu beschreibenden Kaliumsalz als unmöglich, auf diesem Wege zu einem analysenreinen Produkte zu gelangen.

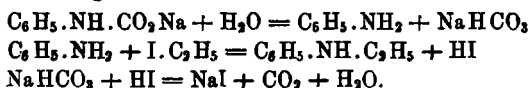
In Wasser ist das phenylcarbaminsaure Natrium leicht löslich. Analog dem Verhalten des bekannten Bariumsalzes tritt bei solchen Lösungen nach kurzer Zeit unter Trübung infolge Abscheidung von Anilin Zersetzung ein. Beim Erhitzen auf 250–260° im offenen Rohr unter gleichzeitigem Überleiten eines getrockneten indifferenten Gasstromes, zerfällt das phenylcarbaminsaure Natrium unter schwacher Verkohlung und teilweiser Abspaltung von Kohlendioxyd hauptsächlich in Anilin und Natriumcarbonat. Mit dem Anilin destillieren gleichzeitig geringe Mengen von Carbanilid (Schmp. 239°) und Spuren von Phenyl-isonitril über. In dem neben geringen Mengen kohligter Produkte hauptsächlich aus Natriumcarbonat bestehenden Rückstände konnte keine Spur einer Amino-benzoesäure nachgewiesen werden.

Erhitzt man das phenylcarbaminsaure Natrium mit Jodäthyl im Einschlußrohr auf 100°, so erhält man statt des erwarteten Phenylurethans unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlendioxyd nur Alkylierungsprodukte des Anilins. Diese auffallende Reaktion steht im Einklang mit den Untersuchungen von E. Mohr, der beobachtete, daß das phenylcarbaminsaure Barium durch Jodmethyl schon bei Zimmertemperatur unter Kohlensäure-

Entwicklung in Alkylierungsprodukte des Anilins übergeht. Die Erklärung dieser Reaktion sieht E. Mohr in einem, infolge des Krystallwassergehaltes leicht möglichen, Zerfall des Salzes in Anilin, Kohlensäure und Bariumcarbonat. Da jedoch das vorliegende phenylcarbaminsäure Natrium ebenso wie das mit Jodäthyl analog reagierende Kaliumsalz wasserfrei ist, scheint es wahrscheinlich, daß sich eine Umsetzung gemäß nachfolgender Gleichungen unter intermediärer Bildung von (spontan in Kohlendioxyd und Äthyl-anilin zerfallender) Äthyl-phenyl-carbaminsäure vollzieht:



Andrerseits könnte man auch an eine katalytische Wirkung von Spuren Wasser in nachfolgendem Sinne denken:



Versuche zur Darstellung von Methyl-phenyl-carbaminsäurem Natrium hatten keinen Erfolg. Natrium wird von Monomethylanilin und Kohlendioxyd beim Erhitzen, selbst unter Druck kaum angegriffen. Auch Kalium wirkt auf Monomethylanilin fast gar nicht ein, und es wurde daher von weiteren Versuchen mit alkylierten Basen abgesehen.

Im Gegensatz zum Natriumsalz ist die Darstellung des phenyl-carbaminsäuren Kaliums sehr einfach. Man leitet in frisch destilliertes Anilin einen lebhaften Strom scharf getrockneten Kohlendioxyds und trägt unter fortwährendem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur kleine Stücke von Kalium ein. Um Erwärmung zu vermeiden, muß das Anilin in großem Überschuß (etwa das 50-fache der theoretischen Menge) angewandt werden. Unter lebhafter Wasserstoff-Entwicklung löst sich das Kalium auf und gleichzeitig scheidet sich farbloses phenylcarbaminsäures Salz aus. Zur Entfernung der letzten Reste von Kalium kann man gegen Ende der Reaktion auf etwa 70° erwärmen, vorher ist eine Erwärmung jedoch zu vermeiden. Nach dem Absaugen und Waschen mit trockenem Äther hinterbleibt schneeweißes phenyl-carbaminsäures Kalium in analysenreiner Form.

Zur Analyse wurde einerseits die beim Ansäuern frei gemachte Kohlensäure und durch Titration mit Natriumnitrit die Menge des vorhandenen Anilins ermittelt. Andererseits wurde zur Bestimmung des Alkaligehaltes eine Probe in Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt, bis im Destillat kein Anilin mehr nachweisbar war und hierauf die zurückbleibende Kaliumcarbonat-Lösung titriert.

0.9188 g Sbst.: 0.2294 g CO₂. — 0.8566 g Sbst.: 0.2124 g CO₂. — 0.500 g Sbst. verbrauchten 28.30 ccm 1/10-n. Nitrit. — 0.4628 g Sbst. verbrauchten 26.50 ccm 1/10-n. Salzsäure.

$C_7H_5O_2NK$. Ber. CO₂ 25.12, Anilin 53.14, K 22.32.
Gef. » 24.97, 24.80, » 52.64, » 22.38.

Das phenyl-carbaminsaure Kalium löst sich außerordentlich leicht in etwa dem gleichen Gewichte Wasser; nach kurzer Zeit erfolgt Trübung unter Abscheidung von Anilin. Beim Kochen mit Jodäthyl tritt die beim Natriumsalz bereits beschriebene Zersetzung ein. Auch beim Erhitzen im offenen Rohr unter Überleiten von trockenem Kohlendioxyd verhält es sich ähnlich dem Natriumsalz, jedoch konnten in dem hauptsächlich aus Kaliumcarbonat bestehenden Destillationsrückstände neben einer noch nicht näher untersuchten Substanz Spuren von Amino-benzoesäure nachgewiesen werden. Die Menge der letzteren war so gering, daß eine Isolierung nicht gelang, doch konnte deren Vorhandensein durch Diazotierung und nachfolgendes Kuppeln mit R-Salz sichergestellt werden. Die blaue Fluorescenz der ätherischen Lösung deutete auf Anthranilsäure. In Anbetracht der geringen Menge der erhaltenen Amino-benzoesäure kann man ihre Bildung nicht als einen vollgültigen Beweis einer stattgefundenen Umlagerung ansehen. Es ergibt sich vielmehr zusammenfassend, daß, analog dem von Houben untersuchten Jodmagnesiumsalze der Phenylcarbaminsäure auch deren Alkalisalze beim Erhitzen keine Umlagerung, sondern Zersetzung erleiden.

425. R. F. Weinland und Wilhelm Denzel: Über Verbindungen des Brenzcatechins und des Phenols mit Alkali- bzw. Erdalkali-Metallsalzen verschiedener Säuren.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 2. November 1914.)

Im 11. Heft der »Berichte« d. J.¹⁾ hatten wir die Beobachtung mitgeteilt, daß das Brenzcatechin sich mit Alkalisalzen von Carbonsäuren (Ameisensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure und Salicylsäure) zu verbinden vermag. Die Zahl der gebundenen Brenzcatechin-Moleküle betrug auf 1 Mol. Formiat, Acetat usw. 1—4 Mol. Nach unserer Annahme, daß die Brenzcatechin-Moleküle an die Metallatome der betreffenden Salze, wie das Wasser in den Aquosalzen, gekettet sind, mußten auch Salze anderer als der Carbonsäuren sich mit Brenzcatechin verbinden können. Dies ist auch der Fall; wir

¹⁾ S. 2244.