

Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Monotolylharnstoffe, *m*-Xylylharnstoff und Thiophenylharnstoff

(II. Mitteilung)

von

J. Haager und R. Doht,

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Februar 1906.)

In diesen Monatsheften¹ berichteten wir über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Monophenylharnstoff. Aus dieser Mitteilung ging hervor, daß man je nach der Menge der in Reaktion tretenden Stoffe entweder Nitrosophenylharnstoff oder Phenylisocyanat erhält und wurde für die Bildung des letzteren ein experimentell begründetes Bild entworfen.

Der interessante Verlauf dieser Reaktionen veranlaßte uns, bei einigen homologen Harnstoffen salpetrige Säure in gleicher Weise zur Einwirkung zu bringen. Die Versuche ergaben bei *o*-Tolylharnstoff und *m*-Xylylharnstoff eine Bestätigung der von Walther und Wlodkowsky² beobachteten Gesetzmäßigkeit, daß diejenigen aromatischen Harnstoffe, deren Imidgruppe in Orthostellung zu Substituenten stehen, sich nicht nitrosieren lassen. Meta- und Paratolylharnstoff, bei denen die Orthostellung zur Imidgruppe nur mit Wasserstoff besetzt ist, lassen sich ebenso leicht wie Phenylharnstoff nitrosieren.

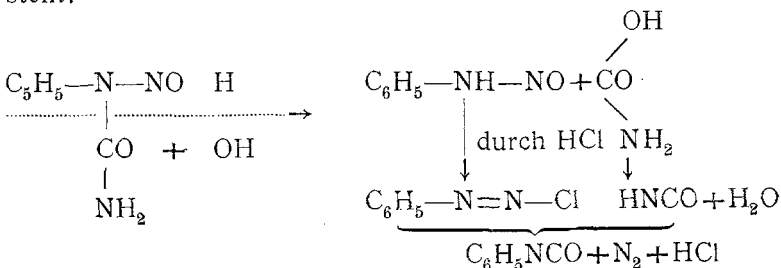
Auffallend ist, daß dieser Einfluß eines Ortho-Substituenten dagegen bei der Isocyanatbildung sich nicht beobachten ließ.

¹ R. Doht und J. Haager, Monatshefte für Chemie, 24, 840.

² Walther und Wlodkowsky, Journal für praktische Chemie [2], 59, 232.

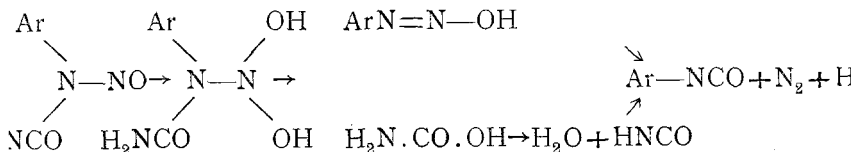
Aus den drei isomeren Tolylharnstoffen sowie aus dem *m*-Xylylharnstoff konnte das entsprechende Carbonimid leicht erhalten werden.

Bei der Bildung von Phenylisocyanat aus Phenylharnstoff wurde gezeigt, daß intermediär Nitrosophenylharnstoff entsteht:



Man muß daher bei der Bildung von *o*-Tolyl- und *m*-Xylyl-isocyanat vorübergehend auch die Existenz von Nitroso-*o*-Tolyl- bezügllicherweise Nitroso-*m*-Xylylharnstoff annehmen, wenn auch dieselben weder aus wässriger noch aus Eisessiglösung in Substanz isoliert werden konnten.

Auf α - und β -Naphtylharnstoff wirkt in wässriger Suspension zwar salpetrige Säure auch ein, doch konnte in keinem der beiden Fälle der Nitrosoharnstoff oder das entsprechende Isocyanat erhalten werden. Löst man β -Naphtylharnstoff in Eisessig, so gelingt es leicht, denselben mittels Natriumnitrit zu nitrosieren, während α -Naphtylharnstoff nicht reagiert, da eine Orthostelle zur Imidgruppe besetzt ist. Die Erklärung der Vorgänge ist dieselbe, wie sie bereits beim Monophenylharnstoff gegeben wurde, das dort erwähnte Formelbild kann aber in Einklang mit den Arbeiten von Hantzsch¹ folgendermaßen formuliert werden:



¹ Hantzsch, Ber. der deutschen chem. Ges., 30, 626; Liebig's Annalen, Bd. 325, 330.

Demnach lagert sich Wasser an die Nitrosogruppe an, worauf Spaltung in Syndiazotat und Carbaminsäure eintritt, welche unter Austritt von Wasser in Cyansäure übergeht. Diese gibt mit den Syndiazotaten die Arylcarbonimide.

Die merkwürdige Bildung von Isocyanaten in Wasser steht nicht mehr vereinzelt da; so erhielten M. Forster und H. Attwell¹ beim Hinzufügen von festem Natriumnitrit zu dem in Eiswasser suspendierten Nitrat des Bornylcarbamids das Bornylisocyanat $C_{10}H_{17}NCO$, eine kristallinische, leicht flüchtige Substanz.

Experimenteller Teil.

1. Nitrosometatolyharnstoff.

15 g fein zerriebener *m*-Tolyharnstoff wird durch kräftiges Rühren in 500 cm^3 Wasser, das 14.6 g Salzsäure ($D = 1.19$) enthält, suspendiert und unter guter Kühlung eine Lösung von 7 g Natriumnitrit (98%) in 60 cm^3 Wasser tropfenweise zugefügt. Die Bildung einer geringen Menge von *m*-Tolylisocyanat läßt sich an dem charakteristischen Geruche desselben erkennen, während die weißen Nadelchen des *m*-Tolyharnstoffes in die gelben des Nitrosoproduktes übergehen. Manchmal kommt es vor, daß die Nitrosierung sehr träge stattfindet; in diesem Falle kommt man aber rasch zum Ziele, wenn man die eben angegebenen Mengen von Salzsäure und Nitrit verdoppelt.

Um den Nitrosotolyharnstoff von eingeschlossenem, unverändertem Tolyharnstoff zu befreien und den letzteren noch in Reaktion zu bringen, kann man ihn absaugen und nach feinem Zerreiben noch einige Zeit in seinem Filtrate verrühren. Man saugt hierauf den Nitrosoharnstoff neuerdings ab, wäscht ihn mit Eiswasser und trocknet ihn an einem kühlen Orte im Vakuum über Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd. Durch Lösen in wasserfreiem Äther und Ausfällen mit Petroläther läßt sich der Nitroso-*m*-Tolyharnstoff in hellgelben Nadelchen erhalten, die sich bei gewöhnlicher Temperatur rasch bräunen. Bei 0° C. kann er wie der Nitrosophenylharnstoff und die

¹ Proceedings chem. Soc., 20, 91.

übrigen, später zu beschreibenden Nitrosoprodukte leicht mehrere Tage lang ohne Zersetzung aufbewahrt werden.

Der Nitroso-*m*-Tolyharnstoff zeigt die Liebermann'sche Reaktion, er ist in Alkohol sehr leicht löslich, weniger leicht in Benzol. Bei 80° C. schmilzt er unter Bildung brauner Zersetzungsprodukte von kresolartigem Geruch, der auch beim gelinden Erwärmen der wässrigen Suspension des Nitrosoharnstoffes auftritt.

Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

- I. 0·1948 g Substanz lieferten 0·3836 g Kohlensäure und 0·0870 g Wasser.
 II. 0·1523 g gaben bei 12·5° C. und 746 mm Barometerstand 30·3 cm³ Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₈ H ₉ O ₂ N ₃
	i.	ii.	
C	53·71	—	53·63
H	4·96	—	5·03
N	—	23·36	23·47

Im Filtrate des Nitrosoharnstoffes ist Diazotoluolchlorid mittels alkalischer β-Naphtollösung nachzuweisen.

2. Nitroso-*p*-Tolyharnstoff.

Die Darstellung dieses Produktes erfolgt in derselben Weise wie sie bei Nitroso-*m*-Tolyharnstoff beschrieben ist, nur braucht man in diesem Falle nicht so stark zu kühlen, wie dort angegeben wurde. Der weiße *p*-Tolyharnstoff geht wieder allmählich in das gelb gefärbte Nitrosoprodukt über, das man nach dem Trocknen durch Fällung mit Petroläther aus seiner ätherischen Lösung in feinen, zitronengelben Kriställchen rein erhält. Es zeigt dieselben Lösungsverhältnisse wie Nitroso-*m*-Tolyharnstoff und dieselbe leichte Zersetzlichkeit bei Zimmertemperatur. Auch gibt dieses Produkt wie das frühere die Liebermann'sche Reaktion. Bei 85° C. schmilzt

p-Nitrosotolylharnstoff unter starkem Schäumen und hinterläßt eine braune, harzige, phenolartig riechende Masse. Das nach dem Absaugen des Nitrosotolylharnstoffes resultierende Filtrat enthält geringe Mengen von *p*-Diazotoluolchlorid.

Bei der Analyse des im Vakuum getrockneten Produktes wurden folgende Werte erhalten:

- I. 0·1988 g lieferten 0·3917 g Kohlensäure und 0·0909 g Wasser.
 II. 0·1724 g Substanz gaben 36·6 cm^3 Stickstoff bei 20° C. und 730 mm Barometerstand.

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_9O_2N_3$
	I	II	
C.....	53·74	—	53·63
H.....	5·08	—	5·03
N.....	—	23·76	23·47

3. *o*-Tolylisocyanat aus *o*-Tolylharnstoff.

Wie bei der Bildung von Phenylisocyanat aus Phenylharnstoff beschrieben wurde, ist ein Überschuß an Salzsäure erforderlich.¹

Auch hier ist ein Überschuß an Salzsäure anzuwenden, doch geht die Reaktion leichter und mit besserer Ausbeute als bei Phenylharnstoff von statten. Das gebildete *o*-Tolylisocyanat war niemals durch Kristalle verunreinigt, wie dies bei der Bildung von Phenylisocyanat leicht vorkommt (indem dasselbe Nitrosophenylharnstoff einschließt), sondern es scheidet sich das *o*-Tolylisocyanat in wasserhellen, großen Tropfen aus der Reaktionsflüssigkeit aus. Zur Darstellung desselben suspendiert man 15 g *o*-Tolylharnstoff durch kräftiges Rühren in 300 cm^3 Salzsäure (150 cm^3 Salzsäure $D = 1·19 + 150 cm^3$ Wasser) und läßt bei 10 bis 15° C. rasch eine Lösung von 16 g Natriumnitrit in 80 cm^3 Wasser einlaufen. Damit die Reaktion glatt verlaufe, ist gutes Rühren und rasche Durchführung des Versuches geboten.

¹ Monatshefte für Chemie, 24, 851.

In obigem Falle wurden 12 g *o*-Tolylisocyanat erhalten, was einer Ausbeute von 90% entspricht. Dies ist um so merkwürdiger, wenn man bedenkt, daß sich das Isocyanat in Wasser bildet, mit dem es sonst so leicht reagiert.

Zur Isolierung des gebildeten Carbonimids gießt man die Reaktionsflüssigkeit durch ein mit Wasser befeuchtetes, gehärtetes Faltenfilter, auf welchem das Isocyanat zurückbleibt. Nach dem Waschen mit wenig Eiswasser trocknet man es über Phosphorpentoxyd und destilliert, wobei es einen Siedepunkt von 186° C. zeigt.

Die Analyse ergab folgende Zahlenwerte:

- I. 0.1423 g Substanz gaben 0.3771 g Kohlensäure und 0.0680 g Wasser.
 II. 0.2159 g lieferten 20.2 cm³ Stickstoff bei 20° C. und 740 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C ₈ H ₇ ON
C.....	72.27	—	72.18
H.....	5.31	—	5.26
N.....	—	10.62	10.52

Durch Kochen mit Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol wurde das *o*-Tolylisocyanat in den bei 256° C. schmelzenden Ditolylharnstoff übergeführt.

Die Reaktionsflüssigkeit, aus der das Tolylisocyanat abfiltriert worden war, enthält Diazotoluolchlorid.

o-Tolylcarbonimid bildet sich auch leicht, wenn man zur schwach erwärmten Lösung von *o*-Tolylharnstoff in Eisessig festes Natriumnitrit gibt; bei Zusatz von Wasser scheidet es sich in hellen Tropfen ab.

Wie erwähnt, wirkt salpetrige Säure in beiden Fällen, in wässriger Verteilung wie in Eisessiglösung nur unter Bildung von Isocyanat ein, während die Entstehung von Nitroso-*o*-Tolylharnstoff nicht beobachtet werden konnte.

4. *m*-Tolylisocyanat aus *m*-Tolylharnstoff.

Die Darstellung desselben bietet keine Schwierigkeiten und wurde analog in der für das *o*-Tolylisocyanat beschriebenen Weise verfahren. Bei dem Einfließen der Nitritlösung kann es vorkommen, daß sich in geringer Menge ein braunes Nebenprodukt bildet, das aber durch Absaugen leicht zu entfernen ist. Aus 15 g *m*-Tolylharnstoff wurden 10 g *m*-Tolylisocyanat erhalten, was einer Ausbeute von 75% entspricht.

Nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd zeigte das Isocyanat den Siedepunkt von 183° C. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Werte:

0·2004 g Substanz gaben bei 17° C. und 731 mm Lufdruck 19·2 cm³ Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₇ ON
N	10·68	10·53

Sein Verhalten gegen Wasser, absoluten Alkohol und Pyridin entspricht dem allgemeinen Verhalten der Isocyanate.

In der salzsauren Lösung ist Diazo-*m*-Toluolchlorid enthalten, dessen Anwesenheit durch Kuppeln mit β -Naphthol erkannt wurde. Das erhaltene *m*-Toluol-azo- β -Naphthol gab bei der Verbrennung folgendes Resultat:

0·1967 g lieferten 0·5610 g Kohlensäure und 0·0963 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₇ H ₁₄ ON ₂
C	77·78	77·86
H	5·44	5·34

5. *p*-Tolylisocyanat aus *p*-Tolylharnstoff.

Benützt man die für die Darstellung des *o*-Tolylisocyanates angegebenen Mengenverhältnisse und verfährt man auch in gleicher Weise, so resultieren 52% der theoretisch möglichen Ausbeute an *p*-Tolylisocyanat vom Siedepunkt 187° C.

Dasselbe gab bei der Stickstoffbestimmung folgenden Wert:

0·1952 g lieferten 18·2 cm³ Stickstoff bei 734 mm Barometerstand und 13° C.

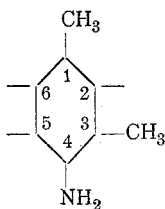
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₇ ON
N	10·62	10·53

Bei der Isocyanatbildung entsteht auch *p*-Diazotoluolchlorid, dessen β -Naphtolkupplungsprodukt dargestellt wurde. Das erhaltene *p*-Toluol-azo- β -Naphtol schmilzt, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bei 135° C.

6. *m*-Xylylisocyanat aus *m*-Xylylharnstoff.

Wird *m*-Xylylharnstoff (aus *m*-Xylidin und Kaliumcyanat erhalten)



in wässriger Suspension mit Natriumnitrit und überschüssiger Salzsäure in derselben Weise behandelt, so erhält man leicht in guter Ausbeute *m*-Xylylisocyanat, das in gelblichen, großen Tropfen in der Reaktionsflüssigkeit verteilt ist. Nachdem es von dieser in der früher beschriebenen Weise getrennt worden war, zeigt es nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd den Siedepunkt von 215° C.

Es zeigt die gleichen Eigenschaften wie die übrigen Isocyanate, hält sich aber in der wässrigen Suspension viel länger unverändert als diese.

Die Analyse der frisch destillierten Substanz lieferte folgende Analysenzahlen:

- I. 0·1327 g gaben 0·3577 g Kohlensäure und 0·0738 g Wasser.
 II. 0·1533 g lieferten 12·9 cm³ Stickstoff bei 737 mm Luftdruck und 17° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C ₉ H ₉ ON
C	73·52	—	73·47
H	6·18	—	6·12
N	—	9·62	9·52

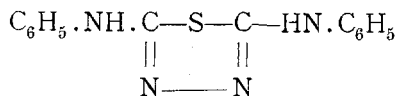
In der Reaktionsflüssigkeit befindet sich Diazo-*m*-Xylol, wie an der Farbstoffbildung mit Phenolen zu erkennen ist.

m-Xylylcarbonimid ist auch aus der Eisessiglösung des *m*-Xylylharnstoffes mit festem Natriumnitrit in guter Ausbeute zu erhalten, die Bildung eines Nitrosoproduktes könnte jedoch nicht beobachtet werden.

7. Einwirkung von salpetriger Säure auf Thiophenylharnstoff.

Im Anschluß an diese Ergebnisse wurde noch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Thiophenylharnstoff versucht.

Hector¹, welcher die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Thioharnstoffe studiert hat, erhielt bei der Einwirkung desselben auf Thiophenylharnstoff einen Körper, von dem er sagt: Die neugebildete Verbindung, die mit salpetriger Säure, Eisenchlorid oder alkoholischer Jodlösung, wenn auch mit geringerer Ausbeute gleichfalls dargestellt werden kann, wird Dianilidooiazthiol genannt und besitzt folgende Konstitution:²

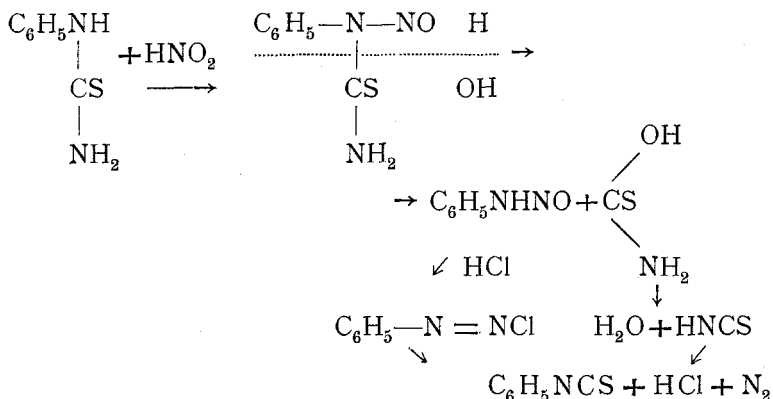


Auf Seite 1178 derselben Abhandlung betont der Verfasser: »Nebenprodukte werden keine gebildet«.

¹ Hector, Ber. d. deutschen chem. Ges. 22, 1176 ff., 23, 357 ff.

² Hofmann und Gabriel gaben dem Körper eine von der oben angeführten Formel abweichende Konstitution. Ber. d. deutschen chem. Ges. 25, 1587.

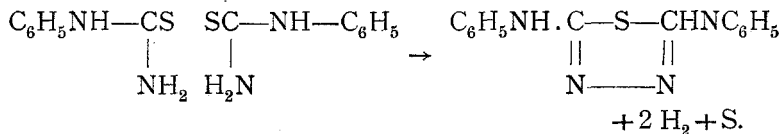
Diese Behauptung steht aber mit den beobachteten Resultaten unserer diesbezüglichen Versuche in Widerspruch, da wir bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Thiophenylharnstoff bedeutende Mengen von Phenylsenföl erhielten. Es gelang zwar nicht, Nitrosothiophenylharnstoff als solchen abzuscheiden, doch läßt sich dessen vorübergehende Existenz annehmen und unter dieser Voraussetzung folgendes Reaktionsschema aufstellen.



Nach dieser Darstellung reagiert demnach die Thio-carbaminsäure mit dem Diazobenzolchlorid in statu nascendi unter Bildung von Phenylsenföl, während die Carbaminsäure unter denselben Verhältnissen Carbonimide liefert.

In vorwiegender Menge entsteht allerdings das von Hector beschriebene Dianilidoiazthiol, doch bildet sich auch das Senföl in einer Menge, die darauf schließen läßt, daß auch Thiophenylharnstoff ein dem Monophenylharnstoff ähnliches Verhalten gegen salpetrige Säure zeigt. Der Stickstoff, der nach obiger Gleichung bei der Bildung des Phenylsenföles entsteht, wurde als solcher abgeschieden und erkannt.

Die Bildung des Dianilidoiazthiols aus Thiophenylharnstoff läßt sich, wie auch schon Hector betonte, als ein Oxydationsprozeß auffassen:



Freier Wasserstoff tritt bei der Reaktion nicht auf; derselbe wirkt jedoch reduzierend auf die salpetrige Säure, indem er dieselbe zu Hydroxylamin und Ammoniak reduziert. Ersteres konnte zwar nicht nachgewiesen werden, da seine Abscheidung aus der Reaktionsmasse nicht gelang, wohl aber wurde in der Reaktionsflüssigkeit Ammoniak nachgewiesen.

Zur Darstellung des Phenylsenföles wurde in folgender Weise verfahren.

14 g fein zerriebener Thioharnstoff werden in 100 cm^3 Salzsäure ($D = 1.19$) kalt gelöst und hierauf 100 cm^3 Wasser zugesetzt, wodurch man den Harnstoff sehr fein verteilt erhält. Zu der auf 3–5° C. abgekühlten Suspension läßt man unter kräftigem Umrühren eine Lösung von 5 g Natriumnitrit in 60 cm^3 Wasser langsam zufließen. Unter lebhafter Gasentwicklung und Geruch nach Carbylamin tritt Ausscheidung von Schwefel ein, welcher an die Oberfläche der Flüssigkeit steigt.

Derselbe schließt das gebildete Phenylsenföl ein und wird von der sauren Flüssigkeit, welche das Dianilidooiazthiol enthält, durch Filtration getrennt. Man wäscht den Filtrerrückstand wiederholt mit wenig Alkohol, welcher das Senföl aufnimmt und verdünnt hierauf die alkoholische Lösung mit viel Wasser. Hierbei scheidet sich das Phenylsenföl in kleinen Tröpfchen ab. Durch Ausschütteln mit Petroläther läßt sich dasselbe der wässerigen alkoholischen Lösung vollständig entziehen. Nach dem Abdampfen des Petroläthers und Destillation des Abdampfrückstandes erhält man das Phenylsenföl rein vom Siedepunkt 222° C.

Das frisch destillierte Produkt lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

- I. 0.3056 g gaben 0.6960 g Kohlensäure und 0.1041 g Wasser.
- II. 0.2418 g lieferten 22.2 cm^3 Stickstoff bei 18° C. und 748 mm Barometerstand.
- III. Aus 0.1061 g Substanz wurden bei der Schwefelbestimmung nach Carius 0.1793 g Baryumsulfat erhalten.

In 100 Teilen:	Gefunden			Berechnet für C_7H_5NS
	I.	II.	III.	
C.....	62·11	—	—	62·22
H.....	3·78	—	—	3·70
N.....	—	10·60	—	10·37
S.....	—	—	23·20	23·70

Die vom ausgeschiedenen Schwefel und vom Phenylsulfid abfiltrierte Flüssigkeit gibt keine Diazoreaktion und man erhält aus derselben auf Zusatz von Kalilauge das Dianilidooiazthiol, welches nach zweimaligem Umkristallisieren rein ist und einen Schmelzpunkt von $190^\circ C.$ zeigt, während Hector denselben mit $181^\circ C.$ angibt.

Die Analyse stimmt auch mit der von Hector angegebenen Konstitution überein und ergab nachfolgende Resultate:

- I. 0·1719 g Substanz lieferten 0·3958 g Kohlensäure und 0·0721 g Wasser.
- II. 0·2593 g gaben $46\cdot4\text{ cm}^3$ Stickstoff bei 748 mm Barometerstand und $18^\circ C.$
- III. 0·2089 g gaben bei der Schwefelbestimmung nach Liebig 0·1811 g Baryumsulfat.

In 100 Teilen:	Gefunden			Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4S$
	I.	II.	III.	
C.....	62·80	—	—	62·70
H.....	4·66	—	—	4·48
N.....	—	20·66	—	20·89
S.....	—	—	11·91	11·94

Das Molekulargewicht wurde nach der Siedemethode von Beckmann bestimmt.

Lösungsmittel Eisessig:

Substanz: 0·1127 g. Lösungsmittel: 20·758 g. Siedepunktserhöhung $\Delta t = 0\cdot047^\circ C.$

Mol. Gew. gefunden
290

Berechnet
268

In Kürze zusammengefaßt ergeben sich aus vorliegender Arbeit folgende Resultate:

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die drei isomeren Tolylnarbstoffe und auf *m*-Xylylnarbstoff erhält man bei Gegenwart von viel Salzsäure deren entsprechende Carbonimide. Ohne Überschuß von Salzsäure werden diejenigen Narbstoffe von salpetriger Säure nitrosiert, deren Orthostellungen zur Imidgruppe nicht besetzt sind, wie *m*- und *p*-Tolylnarbstoff. *o*-Tolylnarbstoff und *m*-Xylylnarbstoff werden unter diesen Verhältnissen nicht angegriffen oder sie geben Isocyanate.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Thiophenylnarbstoff erhält man das von Hector beschriebene Dianilidooiazthiol, daneben aber auch Phenylsenfö. Aus dem Auftreten des letzteren ist zu schließen, daß auch der Thiophenylnarbstoff ein den untersuchten Arylnarbstoffen ähnliches Verhalten zeigt.
