

Über Terephtalyldiharnstoff und Terephtalyldinitrodiharnstoff

von

Dr. Michael Pfannl und Otto Dafert.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Februar 1912.)

Der Terephtalyldiharnstoff wurde nach der Methode, die Zinin¹ zur Darstellung der Säureureide angibt, aus dem Chlorid der Terephtalsäure und überschüssigem Harnstoff dargestellt; die Ausbeute betrug etwa 70⁰/₀. Im Einklang mit den Beobachtungen Schiff's² gibt der Terephtalyldiharnstoff keine Biuretreaktion. Von seinen Eigenschaften ist besonders hervorzuheben, daß er die Schwerlöslichkeit der freien Terephtalsäure in den gebräuchlichen Lösungsmitteln noch übertrifft und außerordentliche Beständigkeit gegen Säuren zeigt, wie ja daraus hervorgeht, daß 96prozentige Schwefelsäure ihn erst oberhalb 55° in seine Komponenten spaltet.

Lustig³ hat vergeblich versucht, durch Ringschließung zwischen den Amidogruppen des *p*-Xylylens zu Derivaten des Chinazolins zu gelangen. Ebenso vergeblich waren unsere Versuche, durch Anwendung von Reaktionen, die die Abspaltung von Ammoniak begünstigen, Ringschluß herbeizuführen. Die Sublimation im Vakuum und im Chlorwasserstoffstrom führte zur völligen Abspaltung des Harnstoffrestes bis zum Nitril. 96prozentige Schwefelsäure wirkte, wie oben erwähnt, lediglich verseifend.

¹ Annalen, 92, 404 (1854).

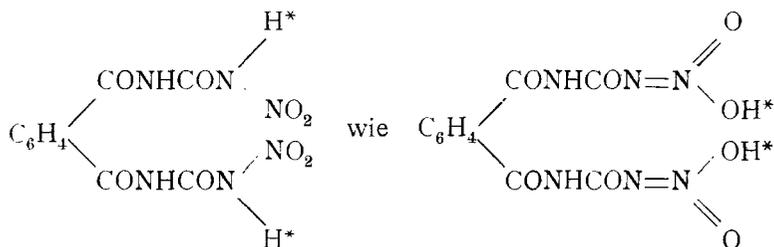
² Annalen, 299, 256 (1897).

³ Berl. Ber., 28, 2986 (1895).

Ein Teil der CO_2 entweicht, was beweist, daß die CO_2 -Abspaltung teilweise der NaOH -Bildung vorangeht. Der Beleg für diesen Abbau durch qualitative und quantitative Untersuchung der Abbauprodukte folgt im experimentellen Teil.

Naturgemäß ist das besondere Merkmal des Terephthalsäurerestes, die Schwerlöslichkeit der Derivate auch im Terephthalyldinitrodiharnstoff wieder zu finden.

Es ist selbstverständlich, daß die von Thiele¹ für den Nitroharnstoff als wahrscheinlich erwiesene Tautomerie² auch hier möglich ist, und daß man für die freie Verbindung oder ihre Salze ebensowohl die Formel³



annehmen kann. Ester wurden nicht dargestellt, doch spricht eine Erscheinung dafür, daß dem Natriumsalz eine tautomere Form der freien Verbindung zugrunde liegt und daß die frisch gefällte freie Verbindung diese Form besitzt: Unmittelbar nach der Abscheidung des Terephthalyldinitrodiharnstoffes aus salpetersaurer Lösung durch Wasser findet die Krystallisation des Natriumsalzes beim Versetzen mit Natriumcarbonatlösung viel rascher und schöner statt als beim Versetzen der trockenen Säure. Das gleiche gilt für die aus Natriumsalz frisch ausgeschiedene freie Verbindung.

Ein Unterschied in der Farbe zwischen dem Natriumsalz und der Säure ist nicht vorhanden.

¹ Annalen, 288, 268 [1895].

² Für das Phenylnitramin hat Bamberger zwei isomere Methylester nachgewiesen, Berl. Ber., 27, 362 [1894].

³ Im Natriumsalz sind die mit Sternchen bezeichneten H-Atome durch Na ersetzt.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Terephtalyldiharnstoffes.

Terephtalylchlorid wurde mit dem Drei- bis Vierfachen der berechneten Menge Harnstoff in feingepulvertem Zustande innig gemischt und im Glycerinbade 2 Stunden lang auf 160° erhitzt. Obwohl die Schmelzpunkte der beiden Komponenten wesentlich unter dieser Temperatur liegen — Terephtalylchlorid schmilzt bei 78° , Harnstoff bei 132° — so waren doch nur leises Sintern und geringe Sublimation zu bemerken, während ein lebhafter Chlorwasserstoffstrom entwich. Dieses Verhalten deutete bereits auf einen Verlauf der Reaktion im gewünschten Sinne. Um über die Natur des erzielten Endproduktes Anhaltspunkte zu gewinnen, unterzogen wir die Reaktionsmasse einer halbstündigen Extraktion mit kochendem Methylalkohol und verrieben den Rückstand mit Natriumcarbonatlösung, um allenfalls gebildete Terephtalsäure zu entfernen. Das so gewonnene Rohprodukt wurde der Analyse unterworfen:

I. $0\cdot1384$ g Substanz gaben $0\cdot2295$ g CO_2 und $0\cdot0485$ g H_2O .

II. $0\cdot1755$ g Substanz gaben $31\cdot6$ cm^3 Stickstoff bei 18° und 752 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$
	I	II	
C	46·2	—	48·0
H	3·9	—	4·0
N	—	20·9	22·4

Diese Zahlen ließen mit großer Wahrscheinlichkeit auf das Vorliegen des gesuchten Terephtalyldiharnstoffes schließen.

Wegen der außerordentlich geringen Löslichkeit in den zur Anwendung gebrachten Lösungsmitteln, wir versuchten Wasser, Äther, Benzol, Ligroin, Pyridin und Chinolin, gelang es nicht, die Verbindung in krystallinischem Zustande zu erhalten, doch konnten wir nach längeren vergeblichen Versuchen

schließlich doch eine völlige Reinigung von fremden Beimengungen erzielen, und zwar durch 48-stündige Behandlung des rohen Reaktionsproduktes mit kochendem Methylalkohol im Soxhlet'schen Extraktionsapparate.

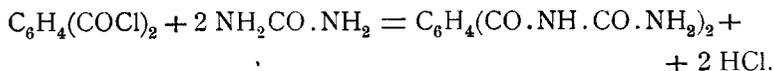
Die extrahierte Masse haben wir unter Vermeidung jeder Beimengung von Filterfasern aus der angewandten Papierhülse entfernt und im Vakuum getrocknet. Die Analysen ergaben:

- I. 0·1346 g Substanz gaben 0·2349 g CO₂ und 0·0486 g H₂O.
- II. 0·1551 g Substanz gaben 0·2717 g CO₂ und 0·0641 g H₂O.
- III. 0·133 g Substanz gaben 0·2314 g CO₂ und 0·0456 g H₂O.
- IV. 0·1537 g Substanz gaben 0·2676 g CO₂ und 0·0549 g H₂O.
- V. 0·2072 g Substanz gaben 40·2 cm³ Stickstoff bei 20° und 743 mm.
- VI. 0·1993 g Substanz gaben 38·8 cm³ Stickstoff bei 20° und 753 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden						Berechnet für
	I	II	III	IV	V	VI	C ₁₀ H ₁₀ O ₄ N ₄
C ...	47·6	47·8	47·5	47·5	—	—	48·0
H ...	4·1	4·6	3·8	4·0	—	—	4·0
N ...	—	—	—	—	22·1	22·5	22·4

Die Reaktion verläuft in der Hauptsache nach der Gleichung:



Die Ausbeute betrug im Durchschnitt zirka 80% der theoretischen.

Als Nebenprodukte konnten außer unverändertem Harnstoff noch ein wenig unverändertes Terephthalychlorid, das sich mit Methylalkohol naturgemäß zum Dimethylester umgesetzt hatte, ferner Biuret und Spuren von Terephthalyldinitril nachgewiesen werden. Die Bildung von Terephthalyldinitril ist, wie später¹ gezeigt werden wird, auf den Zerfall des Terephthalyldiharnstoffes beim Erhitzen im Salzsäurestrom zurückzuführen.

¹ p. 502.

Durch Säuren oder Alkalien findet in der Hitze Spaltung in die Komponenten statt; die Verseifung erfolgt bedeutend leichter durch Alkalien als durch Säuren; zur vollständigen Spaltung genügt einstündiges Kochen mit $1/n$ Kalilauge, während bei Anwendung von Salzsäure 1 : 1 mindestens vierstündiges Erhitzen erforderlich ist.

0·1558 g Terephtalyldiharnstoff gaben, 1 Stunde lang mit 25 cm^3 $1/n$ KOH am Rückflußkühler erhitzt, 0·1002 g Terephtalsäure (theoretisch 0·1035 g).

0·5333 g Terephtalyldiharnstoff gaben 6 Stunden mit 100 cm^3 Salzsäure 1 : 1 am Rückflußkühler gekocht, 0·3424 g Terephtalsäure (theoretisch 0·3544 g) und 0·1978 g Harnstoff (theoretisch 0·2564 g).

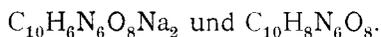
Der so durch die Analyse, durch die Synthese aus Terephtalylchlorid und Harnstoff, und durch den Abbau zu Terephtalsäure und Harnstoff seiner Konstitution nach festgestellte Terephtalyldiharnstoff ist ein weißer, amorpher und, wie schon erwähnt, sehr schwer löslicher Körper. Oberhalb 200° sublimiert er unter Zersetzung.

Terephtalyldinitrodiharnstoff.

Der Terephtalyldinitrodiharnstoff wurde durch Lösen von Terephtalyldiharnstoff in rauchender Salpetersäure und längeres Stehenlassen dieser Lösung dargestellt. Beim Verdünnen fällt der freie Terephtalyldinitrodiharnstoff als weißer, manchmal krystallinischer, gewöhnlich aber amorpher Körper aus, der beim Übersättigen mit Natriumcarbonat augenblicklich in das schön krystallisierte Natriumsalz übergeht. Zur Erzielung gut entwickelter Krystalle müssen verschiedene Bedingungen eingehalten werden. Die Salpetersäure muß zirka 1 bis 2 Stunden einwirken, wobei Sonnenlicht fernzuhalten ist. Ferner erhält man bei Anwendung größerer Mengen keine so schönen Krystalle wie bei der Darstellung in kleinen Portionen, wohl wegen der nicht zu vermeidenden lokalen Erwärmung. Wir verwendeten auf Grund verschiedener Versuche 50 cm^3 fassende Kölbchen, in denen ohne Anwendung einer besonderen Kühlung zirka 0·4 g Terephtalyldiharnstoff in zirka $1\cdot7\text{ cm}^3$ rauchender Salpetersäure gelöst wurden.

Nach einstündigem Stehen ließen wir rasch 5 cm^3 Wasser zufließen, wobei der freie Terephталyldinitrodiharnstoff ausfiel, und versetzten sofort mit Natriumcarbonatlösung im Überschuß. Nach einstündigem Stehen im Eisschrank wurden die so erhaltenen Natriumsalzkrystalle abgesaugt und mit Alkohol 2:1 nachgewaschen, um das anhaftende Natriumnitrat möglichst zu entfernen. Beim Waschen mit Wasser trübt sich das Filtrat. Die Ausbeute an Natriumsalz beträgt zirka 70% der theoretischen. Die freie Verbindung stellten wir aus dem Natriumsalz dar, indem wir dieses in Wasser von 50° bis auf wenige Flocken lösten, filtrierten und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure ansäuerten.

Die beiden Verbindungen verhalten sich vollkommen wie Salz und Säure und besitzen die empirische Formel



Bevor wir unsere Analysenwerte geben, müssen wir einiges über das Verhalten unserer Substanz bei der Elementaranalyse vorausschicken. Die freie Verbindung verpufft auch bei vorsichtigstem Erhitzen, vermutlich unter Abspaltung von Stickoxyden, wodurch die Kohlenstoffwerte zu hoch, die Stickstoffwerte zu niedrig gefunden werden. Die Elementaranalyse wurde unter den weitestgehenden Vorsichtsmaßregeln vorgenommen. Bei der Verbrennung mischten wir die Substanz in einem mit Stegen versehenen langen Schiffchen innig mit gereinigtem und geglühtem Seesand und brachten vor eine lange Schicht Bleisuperoxyd noch einen glühenden Platinstern nach Dennstedt an. Bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas mischten wir ebenfalls mit Seesand und reduzierten das Kupferoxyd teilweise durch Mischen mit Oxalsäure. Tatsächlich gelang es uns, auf diese Weise sehr angenäherte Werte zu erhalten. Für die freie Verbindung fanden wir bei normaler Vornahme der Analysen als Mittel aus 5 Verbrennungen und 3 Stickstoffbestimmungen:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8N_6O_8$
C.....	36·5 (36·3—36·7)	35·3
H.....	2·7 (2·6—2·9)	2·4
N.....	23·6 (23·6—23·7)	24·7

Die unter den oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln durchgeführten Analysen ergaben:

- I. 0·2197 *g* Substanz gaben 0·2875 *g* CO₂ und 0·0480 *g* H₂O.
- II. 0·2611 *g* Substanz gaben 0·3399 *g* CO₂ und 0·0595 *g* H₂O.
- III. 0·2090 *g* Substanz gaben 44·6 *cm*³ Stickstoff bei 20° und 748 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{10}H_8N_6O_8$
	I.	II.	III.	
C.....	35·7	35·5	—	35·3
H.....	2·4	2·6	—	2·4
N.....	—	—	24·5	24·7

Das Natriumsalz neigt zwar nicht so zum Verpuffen wie die freie Verbindung, doch bietet es der Analyse wegen seiner großen Hygroskopizität Schwierigkeiten. Es gelingt die völlige Trocknung nur im Vakuum in sehr fein zerteiltem Zustande. Wir erzielten dies durch Anwendung eines Haarsiebes, durch welches wir die vorgetrocknete Substanz drückten, und durch Benutzung von geräumigen Wägegläsern. Völlig trocken ist der Körper äußerst hygroskopisch. Weil wir von vornherein nicht wissen konnten, ob das Trocknen im Vakuum nicht ebenso wie bei höherer Temperatur Zersetzung nach sich zieht, analysierten wir die Substanz sowohl lufttrocken als vakuumtrocken. Genau sind nur die Zahlen für die vakuumtrockene Substanz, weil die Krystallwasserbestimmungen zeigten, daß der Krystallwassergehalt mit Luftfeuchtigkeit und Temperatur zwischen 5·5 und 6 Molekülen Krystallwasser wechselt.

- I. 0·3263 *g* Substanz, lufttrocken, verloren im Vakuum 0·0725 *g*.
- II. 0·4116 *g* Substanz, lufttrocken, verloren im Vakuum 0·0852 *g*.
- III. 1·6295 *g* Substanz, lufttrocken, verloren im Vakuum 0·3378 *g*.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{10}H_6N_6O_8Na_2$ + 5·5 H ₂ O	
	I	II	III	+ 6 H ₂ O	
H ₂ O	22·2	20·7	20·7	20·5	22·0

Das lufttrockene Natriumsalz gab Analysenwerte, die auf die Formel $C_{10}H_6N_6O_8Na_2 + 5·5 H_2O$ stimmten.

Vakuumtrockenes Natriumsalz:

- I. 0·1670 g Substanz gaben 0·1902 g CO₂ und 0·0287 g H₂O.
- II. 0·1525 g Substanz gaben 0·178 g CO₂ und 0·027 g H₂O.
- III. 0·2745 g Substanz gaben 52·3 cm³ Stickstoff bei 21° und 754 mm.
- IV. 0·250 g Substanz gaben 0·0902 g Na₂SO₄.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{10}H_6N_6O_8Na_2$
	I.	II.	III.	IV.	
C	31·1	31·6	—	—	31·2
H	1·9	2	—	—	1·6
N	—	—	21·9	—	21·9
Na	—	—	—	11·7	12·0

Qualitativer Abbau.

Suspendiert man das Natriumsalz des Terephthalyldinitrodiharnstoffs in Wasser und erwärmt langsam, so beobachtet man bei zirka 65° nach Zusatz von Phenolphthalein als Indikator Rotfärbung, die bei zirka 70° unter geringer Gasentwicklung merklich schwächer wird, um bei weiterer Steigerung der Temperatur wieder deutlich hervorzutreten. Die lebhaft entwickelte Gasentwicklung hält auch ohne weitere Wärmezufuhr an, bis nach einiger Zeit — wenn nicht allzuviel Wasser verwendet wurde — spontan ein in Wasser erheblich schwerer löslicher Körper ausfällt.

Das entweichende Gas ist Stickoxydul mit Spuren von CO₂;¹ das Stickoxydul identifizierten wir dadurch, daß es, ohne

¹ Thiele 288, 274 (Annalen) [1895], beobachtet die gleiche Erscheinung bei vorsichtiger Zersetzung von nitrocarbaminsaurem K mit H₂O.

von Pyrogallol- und ammoniakalischer Kupferchlorürlösung stärker absorbiert zu werden, einen glimmenden Span entflammte und mit Wasserstoff gemischt in der Hempel'schen Explosionspipette Stickstoff gab.

In der Lösung befinden sich: Natriumbicarbonat und Spuren von Natriumcarbonat und terephtalsaurem Natrium. Der abgeschiedene weiße Körper erwies sich als Terephtalamid, wie durch Elementaranalyse ermittelt wurde. Die völlige Zersetzung des Natriumsalzes erfordert anhaltendes Kochen, wobei ein Teil des Amides durch das frei werdende Alkali zu Ammoniumterephtalat verseift wird, das dann in Terephtalsäure und Ammoniak zerfällt. Letztere schieden wir durch Ansäuern der vom Amid befreiten Lösung mit verdünnter Schwefelsäure ab und überzeugten uns, daß der erhaltene Körper stickstofffrei, in Natriumcarbonatlösung löslich und unzersetzt sublimierbar, also Terephtalsäure war. Der Zerfall der freien Verbindung geht in analoger Weise vor sich. Das Amid gab bei der Verbrennung folgende Werte:

- I. 0·1360 g Substanz gaben 0·2875 g CO₂ und 0·0521 g H₂O.
- II. 0·1356 g Substanz gaben 0·2881 g CO₂ und 0·0586 g H₂O.
- III. 0·1756 g Substanz gaben 0·3715 g CO₂ und 0·0752 g H₂O.
- IV. 0·1580 g Substanz gaben 0·3343 g CO₂ und 0·0733 g H₂O.
- V. 0·1458 g Substanz gaben 22·0 cm³ Stickstoff bei 22° und 748 mm.
- VI. 0·1772 g Substanz gaben 27·1 cm³ Stickstoff bei 24° und 746 mm.
- VII. 0·1386 g Substanz gaben 21·3 cm³ Stickstoff bei 24° und 744 mm.
- VIII. 0·1816 g Substanz gaben 27·5 cm³ Stickstoff bei 20° und 757 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden							
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C	57·7	57·9	57·7	57·7	—	—	—	—
H ₂	4·8	4·8	4·8	5·2	—	—	—	—
N ₂	—	—	—	—	17·2	17·3	17·3	17·6

Berechnet für



58·5

4·9

17·1

Da die gefundenen mit den berechneten Werten nicht so übereinstimmen, wie es wünschenswert wäre, und weil de la Rue und H. Müller angeben,¹ daß das Terephталamid eine weiße, in allen Lösungsmitteln unlösliche, amorphe Substanz sei, während unser Körper in Wasser und Eisessig, wenn auch schwer, löslich war und krystallinische Struktur zeigte, stellten wir zu Vergleichszwecken Terephталamid dar. De la Rue und Müller geben an, daß es durch die Einwirkung von Ammoniak auf Terephталylchlorid entsteht.

Verreiben des Chlorides mit Ammoniumcarbonat und wässrigem Ammoniak führten zu keinem befriedigenden Resultate. Wir versetzten daher das Chlorid in ätherischer Lösung mit einem Gemische von gleichen Teilen Ammoniak und 2/n Kalilauge, wobei sofort das Amid als dicker, weißer Niederschlag ausfiel. Den Äther dampften wir am Wasserbade ab und krystallisierten das abgesaugte Amid aus viel Wasser wiederholt um. Aus Eisessig erhielten wir, wie bei unserem Zeretzungsprodukte, rhombische Blättchen, aus Wasser Nadeln. Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

- I. 0·2405 g Substanz gaben 0·5132 g CO₂ und 0·1128 g H₂O.
 II. 0·1154 g Substanz gaben 17·3 cm³ Stickstoff bei 22° und 757 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₈ H ₈ N ₂ O ₂
	I.	II.	
C.....	58·2	—	58·5
H.....	5·2	—	4·9
N.....	—	17·3	17·1

Die Angaben von de la Rue und Müller sind hiernach nicht haltbar.

Hiermit sind alle aufgefundenen Zerfallsprodukte ihrer Natur nach bestimmt als Terephталamid, kleine Mengen Terephталsäure, Stickoxydul und Kohlensäure.

¹ Annalen, 121, 90 [1862].

Quantitativer Abbau.

Quantitativ konnten wir von den Zersetzungsprodukten ermitteln: Amid und Stickoxydul nebst saurem und neutralem Natriumcarbonat. Die quantitative Ermittlung der Kohlensäure war deshalb undurchführbar, weil sie zum größten Teil gebunden in der Lösung bleibt und weil ferner ihre quantitative Bestimmung neben Stickoxydul außerordentlich schwierig ist.

Zur Feststellung der Menge des Amides kochten wir 2·0069 g trockenes Natriumsalz in wässriger Lösung bis zum Ausscheiden des Amids und saugten nach vorhergehender Eiskühlung ab, um eine weitergehende Verseifung zu terephtalsaurem Ammon zu vermeiden. Wir erhielten so 0·68 g Amid. Zur vollständigen Zersetzung wurde das Filtrat noch 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, doch schied sich bei neuerlichem Kühlen kein Amid mehr ab. Dagegen konnten durch Ansäuern 0·1607 g Terephtalsäure erhalten werden, welche 0·159 g Amid entsprechen. Zusammen fanden wir 0·8384 g statt der berechneten 0·8567 g.

Die quantitative Bestimmung des Stickoxyduls war mit großen experimentellen Schwierigkeiten verbunden, weil die Zersetzung nur bei längerem Kochen vollständig ist, wobei naturgemäß große Mengen Wasser übergehen, was wegen der Löslichkeit des Stickoxyduls in Wasser sehr mißlich ist. Nach verschiedenen fehlgeschlagenen Versuchen verwendeten wir nachstehend beschriebenen Apparat (Fig. 1).

Die mit der Substanz beschickte Eprouvette *A*, in der sich noch einige Platinschnitzel zur Vermeidung von Siedeverzug befanden, pumpten wir luftleer (zirka 1 mm), wobei das Quecksilber in der Röhre *D* seinen höchsten Stand erreichte. Nun ließen wir durch abwechselndes Öffnen der beiden Hähne von *B* Kalilauge (um die entstehende Kohlensäure zu binden) nach *A* fließen. Bei vorsichtigem Erhitzen brachten wir das entstandene Stickoxydul in die Meßröhre *R* und verdrängten das Gas möglichst vollständig durch Wasserdampf aus *A*. Das in der über dem Quecksilber stehenden Wassersäule enthaltene

Gas zogen wir nach den Angaben der Literatur¹ in Rechnung und fanden:

0·078 g freie Verbindung gaben 9·22 cm³ Stickoxydul bei 0° und 760 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für <u>C₁₀H₈N₆O₈</u>
N ₂ O.....	22·4	25·9

also zirka 90%, was auf den Umstand zurückzuführen ist, daß wir nur 10 Minuten kochen konnten, um nicht allzuviel Wasser zu erhalten, während die völlige Zersetzung viel längere Zeit beansprucht.

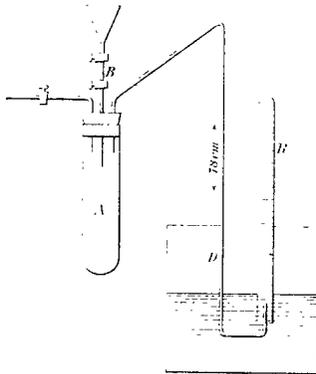


Fig. 1.

Zur Bestimmung der Gesamtmenge des als Carbonat und Bicarbonat vorliegenden Natriums kochten wir 0·3765 g trockenes Natriumsalz zirka 5 Minuten mit 100 cm³ Wasser, kühlten und saugten das ausgeschiedene Amid ab. Nach sorgfältigem Auswaschen des Filtrerrückstandes titrierten wir mit 1/10 n. Salzsäure und Phenolphthalein als Indikator in der Hitze, bis nach längerem Kochen keine Rotfärbung mehr eintrat. Verbraucht wurden 17·1 cm³ statt 19·6 cm³, also zirka 13%

¹ Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, 2. Aufl., 1. Bd., 243 Landolt-Börnstein, 2. Aufl., 258.

zu wenig. Dieser Fehlbetrag ist auf Rechnung der schon erwähnten Verseifung zu terephtalsäurem Ammon zu setzen, welches in Gegenwart von Na_2CO_3 Ammoniak abspaltet.

Um diesen Fehler auszuschalten, verfahren wir in der Art, daß wir der wässerigen Suspension des Natriumsalzes überschüssige titrierte $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure zusetzten und 3 Stunden am Rückflußkühler kochten. Hierdurch konnte auch eine partielle Verseifung des Amids zu keinem Verluste an Ammoniak führen, zumal die Gefahr der Verseifung in so schwach saurer Lösung außerordentlich gering ist. Bei Zugabe der Säure wandelte sich das Natriumsalz sichtlich sofort in die freie Verbindung um, die bei etwa 60° in Lösung ging, und zwar unter lebhafter Gasentwicklung. Der Überschuß an Salzsäure wurde mit $\frac{1}{10}$ n. Kalilauge zurücktitriert.

0·4605 g trockenes Natriumsalz versetzten wir mit $27\cdot35 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ n. Salzsäure und verbrauchten zum Zurücktitrieren $3\cdot79 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ n. Kalilauge, woraus sich ein Gesamtverbrauch an Salzsäure von $23\cdot55 \text{ cm}^3$ ergibt. Für 2 Moleküle Natrium berechnet $23\cdot97 \text{ cm}^3$.

Das Natriumsalz ist ein weißer, in schönen, zu Sternen vereinigten Nadeln krystallisierender Körper. In wässriger Lösung reagiert er neutral. In kaltem Wasser ist es relativ schwer, in 50° warmem dagegen ziemlich leicht löslich. Einmal in Lösung läßt es sich nur sehr schwer wieder zum Ausfallen bringen. Seine Zersetzung durch heißes Wasser wurde bereits ausführlich beschrieben. Durch anhaltendes Kochen mit Säuren oder Alkalien wird er zu Terephtalsäure verseift. Es wurde bereits erwähnt, daß sein Krystallwassergehalt zwischen 5·5 und 6 Molekülen schwankt und daß sich das Salz bei Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln im Vakuum trocknen läßt. Durch Erwärmen läßt sich das Krystallwasser nicht entfernen, weil das Salz mit dem frei werdenden Krystallwasser in der gleichen Weise reagiert, wie beim Kochen mit Wasser. Selbst vorgetrocknetes Salz zersetzt sich beim Erwärmen im Vakuumtrockenschrank in derselben Weise, indem es beim Einschieben bereits soviel Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, daß genügend Wasser zur Reaktion vorhanden ist. Bei den Versuchen, die Substanz durch Erwärmen zu trocknen, wurde

die Zersetzung durch die alkalische Reaktion und bei höherer Temperatur auch durch die Sublimation des Amides erkannt.

Methyljodid wirkt in der Kälte nicht ein.

Die freie Verbindung ist eine starke Säure, weil sie sich mit Phenolphthaleïn als Indikator unter scharfem Umschlag titrieren läßt und Kohlensäure aus ihren Salzen verdrängt. Zur Neutralisation bedarf sie zweier Moleküle Natrium, ist also zweibasisch.

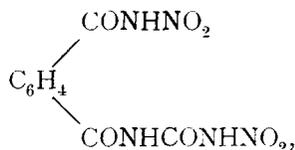
0·224 g freie Verbindung verbrauchten $13·39 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} \text{ n.}$ Kalilauge statt berechnet $13·17 \text{ cm}^3$, was 2·03 Molekülen Kalium entspricht.

0·2692 g verbrauchten $16·1 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} \text{ n.}$ Natronlauge statt berechnet $15·8 \text{ cm}^3$, entsprechend 2·04 Molekülen Natrium.

Die freie Verbindung ist ein weißer Körper, der ohne Krystallwasser krystallisiert und, wie schon erwähnt, beim Erhitzen verpufft. In Wasser ist er viel schwerer löslich als das Natriumsalz.

In wässriger Lösung zersetzt sich der Körper in analoger Weise wie das Natriumsalz.

Es sei noch erwähnt, daß der Terephtalyldinitrodiharnstoff die von Thiele¹ beobachtete Nitraminreaktion gibt und daß bei seiner Zersetzung durch heißes Wasser auch nicht eine Spur von Salpetersäure entsteht, wie wir uns bei der nach zweistündigem Kochen von Terephtalamid und Terephtalsäure befreiten Lösung des Natriumsalzes durch Vornahme der Ferrosulfatreaktion überzeugten. Es ist dies von Bedeutung, weil Nitramine, deren Amidgruppen an einen Alkyl- oder Acylrest gebunden sind, glatt in Amin und Salpetersäure zerfallen und hiedurch — abgesehen von dem Resultate der Titration des frei gewordenen Alkalis — das Vorliegen eines Körpers von der Formel



¹ Annalen 288, 269 (1895).

für welchen die ohne Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln ausgeführte Analyse der freien Verbindung sprach, völlig ausgeschlossen erscheint.

Wir versuchten auch die dem Natriumsalz entsprechenden Salze anderer Metalle darzustellen, und zwar:

Das Kalium, Ammonium-, Barium-, Kupfer- und Silber-salz, teils durch Neutralisation der salpetersauren Lösung mit Kaliumcarbonat, Ammoniak, Bariumoxyd und Bariumcarbonat, Kupferhydroxyd sowie Silberhydroxyd und Silbercarbonat, teils durch Versetzen der Lösung des Natriumsalzes mit den betreffenden Agenzien, erhielten aber nur unkrystallinische Niederschläge. Auch Mercurinitrat gab eine amorphe Fällung. Weil keine Möglichkeit einer Reinigung vorlag, mußten wir auf die genauere Untersuchung verzichten.

Ringschließungsversuche.

Unsere Versuche zur Ringschließung waren darauf gerichtet, zwischen den Harnstoffresten Ammoniakabspaltung herbeizuführen. Zu diesem Zwecke versuchten wir *a)* Erhitzen des Terephtalyldiharnstoffes im Vakuum, *b)* Erhitzen im Salzsäurestrom und *c)* Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure.

a) Erhitzen im Vakuum.

Um eine Zersetzung des allenfalls gebildeten Ringes durch zu hohe Temperatur hintanzuhalten, sublimierten wir im Vakuum. Die Sublimation begann bei 140° und 20 mm Druck und wurde bis 360° fortgeführt. Es sublimierte eine große Reihe von Substanzen, die sichtlich den Charakter eines Gemenges trugen und unscharfe Schmelzpunkte von 250° bis 260° zeigten. Trotz großer Mühe konnte aus diesem Gemenge durch fraktionierte Krystallisation nur ein einziger, anscheinend reiner Körper isoliert werden, dessen Analyse für das Amid des Terephtalylhalbnitrils spricht.

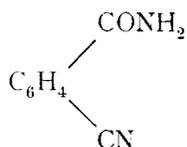
I. $0\cdot0772\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot187\text{ g}$ CO_2 und $0\cdot0284\text{ g}$ H_2O .

II. $0\cdot0924\text{ g}$ Substanz gaben $16\cdot2\text{ cm}^3$ N bei 21° und 744 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_6N_2O$
	I.	II.	
C	66·1	—	65·8
H	4·1	—	4·2
N	—	19·9	19·2

Die Formel dieses Körpers ist:



Da sich für eine Ringschließung keine Anhaltspunkte ergaben, verzichteten wir auf eine nochmalige Untersuchung, doch ist dieses Produkt nicht ohne Interesse als Übergangsstufe zu dem bei der Sublimation im Salzsäurestrom erhaltenen Terephtalyldinitril.

Als Sublimationsgefäß verwendeten wir stets bestehend beschriebenen Apparat und als Wärmequelle ein Metallbad.

b) Erhitzen im HCl-Strom.

Unsere Apparatur war folgende:

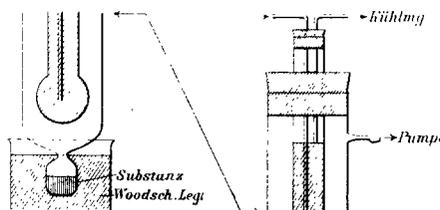


Fig. 2.

Die Sublimation begann bei 240° und währte bis 330° . Es trat starker Cyangeruch auf und gleichzeitig bildeten sich an der Eintrittsstelle des Chlorwasserstoffes massenhaft weiße Nebel, die durch das ganze Röhrensystem durchgingen und sich besonders an den Biegungen in größerer Menge absetzten.

Die einzelnen Fraktionen sammelten wir möglichst quantitativ und nahmen mit Wasser auf.

Der Verlauf der Operation ist folgender:

2·6576 g Diharnstoff	
0·5906 g nicht sublimiert (unveränderter Diharnstoff)	1·9616 g sublimiert
0·7006 g in Wasser schwer löslich (verunreinigtes Nitril) daraus 0·3608 g reines Nitril	1·261 g leicht löslich Chloramm on u. 0·0288 g Nitril

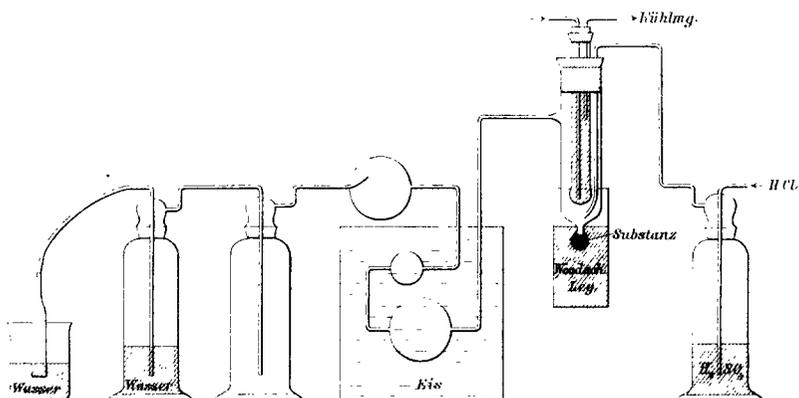


Fig. 3.

Das Nitril wurde, sowohl aus Wasser wie aus Methylalkohol umkrystallisiert zur Verbrennung gebracht, I aus Wasser (einmal), II aus Methylalkohol (zweimal).

- I. 0·1615 g Substanz gaben 0·4377 g CO₂ und 0·0434 g H₂O.
- II. 0·1278 g Substanz gaben 25 cm³ Stickstoff bei 20° und 754 mm.
- III. 0·1338 g Substanz gaben 0·365 g CO₂ und 0·0393 g H₂O.
- IV. 0·0945 g Substanz gaben 18·5 cm³ Stickstoff bei 19° und 755 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für C ₈ H ₄ N ₂
	I.	II.	III.	IV.	
C.....	73·9	—	74·4	—	75
H.....	3	—	3·3	—	3·1
N.....	—	22·6	—	22·7	21·9

Die physikalischen Konstanten stimmen mit den Literaturangaben überein. Wir fanden den Schmelzpunkt 222° , wie ihn Körner-Monselise¹ angeben. Aus Benzol, Wasser und Methylalkohol krystallisiert es in Nadeln.

Die Bildung des Dicyanderivates auf diesem Wege ist von Interesse, weil es in beträchtlicher Menge entsteht.

Auch bei der Sublimation im Salzsäurestrom konnten wir keine Ringschließungsprodukte nachweisen.

c) Behandlung mit Schwefelsäure.

Der Versuch einer Ringschließung durch konzentrierte Schwefelsäure scheiterte vollständig, weil der Terephtalyldiharnstoff durch 96prozentige Schwefelsäure weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 50° angegriffen wird. Beim Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure tritt glatt Lösung ein. Das bei Zufügen von Wasser unter Kühlung ausgeschiedene Produkt ist unveränderter Terephtalyldiharnstoff und das Filtrat enthält keine Spur von Ammonium. Durch 96prozentige Schwefelsäure vor 100° wird der Körper zu Terephtalsäure verseift.

a) Bei Zimmertemperatur: 2 g Terephtalyldiharnstoff wurden in 25 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure gelöst, 2 Stunden stehen gelassen und unter Eiskühlung mit Wasser versetzt. Der ausgeschiedene weiße Körper wog $1\cdot98\text{ g}$. Um etwa entstandene Terephtalsäure zu entfernen, rieben wir mit Natriumcarbonatlösung an und erhielten $1\cdot82\text{ g}$ terephtalsäurefreie Substanz. Schließlich extrahierten wir noch 48 Stunden mit Methylalkohol. Der so erhaltene Körper wog $1\cdot6\text{ g}$ und wurde trotz geringen Aschengehaltes (Na_2SO_4) analysiert.

- I. $0\cdot1504\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot2554\text{ g CO}_2$ und $0\cdot0544\text{ g H}_2\text{O}$.
- II. $0\cdot1957\text{ g}$ Substanz gaben $37\cdot2\text{ cm}^3$ Stickstoff bei 20° und 754 mm .
- III. $0\cdot1559\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot2676\text{ g CO}_2$ und $0\cdot06\text{ g H}_2\text{O}$.
- IV. $0\cdot2274\text{ g}$ Substanz gaben 537 cm^3 Stickstoff bei 20° und 753 mm .
- V. $0\cdot136\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot2333\text{ g CO}_2$ und $0\cdot0509\text{ g H}_2\text{O}$.

¹ J., 1876, 374.

In 100 Teilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4N_4$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	46·4	46·8	46·8	—	—	48·0
H	4·0	4·3	4·2	—	—	4·0
N	—	—	—	22·0	22·4	22·4

b) Bei 55°. Die vollkommen analoge Behandlung bei 55° und der gleiche Reinigungsprozeß lieferte einen ebenfalls aschehaltigen Körper, der bei der Analyse die Werte gab:

I. 0·1525 g Substanz gaben 0·2629 g CO₂ und 0·0582 g H₂O.

II. 0·1373 g Substanz gaben 27 cm³ Stickstoff bei 21° und 744 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4N_4$
	I	II	
C	47·0	—	48·0
H	4·3	—	4·0
N	—	22·4	22·4

Trotzdem alle Eigenschaften des Körpers mit denen des Ausgangsmaterials übereinstimmen, wurde doch mit Rücksicht auf die abweichenden Analysenwerte noch ein Identitätsbeweis erbracht. Wir konnten den Körper in das Natriumsalz des Terephtalyldinitrodiharnstoffes überführen und machten mit dem so erhaltenen Produkt eine titrimetrische Na-Bestimmung, indem wir mit überschüssiger Salzsäure 2 Stunden lang kochten und die Säure zurücktitrierten. Die erhaltenen Werte stimmen mit den früher erhaltenen vollkommen überein.

0·1635 g Substanz verbrauchten 8·33 cm³ statt 8·4 l₁₀ n. HCl.

c) Bei 100°. Schwefelsäure von 100° wirkt direkt verseifend. 1·74 g Substanz wurden 2 Stunden in schwefelsaurer Lösung auf 100° erhitzt. Nach einer Stunde trat starke weiße Abscheidung ein. Nach vollständigem Ausfällen mit Wasser unter starker Kühlung wurde abgesaugt und getrocknet. Die Substanz, die bis auf einige grau gefärbte Reste in Natriumcarbonat löslich war, wog nach nochmaligem Umfällen zirka

1 g, war weiß und stickstofffrei und gab bei der Analyse folgende Werte:

0·1785 g Substanz gaben 0·3761 g CO₂ und 0·0651 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₆ O ₄
C	57·5	57·8
H	4·1	3·6

Es lag also Terephthalsäure vor.

Zu bemerken ist noch, daß auch ein Terephthalyldisulfoharnstoff von uns dargestellt wurde, den wir jedoch nur oberflächlich untersuchten, weil er für unsere Zwecke kein Interesse hatte. Darstellung analog der des Terephthalyldiharnstoffes, doch nur mit den berechneten Mengen. Der neue Körper ist rotgelb und zeigt dem Harnstoffderivat ähnliche Eigenschaften, doch reagiert er mit rauchender Salpetersäure außerordentlich heftig. Mit der mit Methylalkohol extrahierten Substanz nahmen wir eine Schwefel- und eine Stickstoffbestimmung vor.

I. 0·1488 g Substanz gaben 0·2311 g BaSO₄.

II. 0·1746 g Substanz gaben 32·8 cm³ Stickstoff bei 17° und 735 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₄ S ₂
	I.	II.	
S	21·3	—	22·7
N	—	21·4	19·9