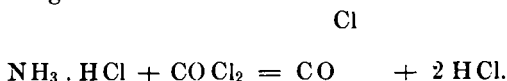


182. L. Gattermann und G. Schmidt: Ueber die Einwirkung von Phosgen auf Salmiak. — Eine Synthese aromatischer Säuren.

(Eingegangen am 16. März.)

Im Verfolg unserer Untersuchungen über Harnstoffchloride und Isocyan säureäther (vergl. diese Berichte XX, 118) haben wir auch die Synthese der einfachsten Vertreter dieser Körperklassen, des Harnstoffchlorides, $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, und der Isocyan säure, ausgeführt. Lässt man auf Salmiak Phosgen einwirken, so tritt eine Reaction nach folgender Gleichung ein:



NH_2

Die praktische Ausführung dieser Reaction geschah in der Weise, dass Salmiak in einem Fractionirkolben mit recht weitem und langem Condensationsrohr auf etwa 400° im Luftbade erhitzt und ein mässig starker Strom durch Schwefelsäure getrockneten Phosgens darüber geleitet wurde. Es destillirt dann eine farblose Flüssigkeit über, die das gewünschte Harnstoffchlorid darstellt. Eine Analyse desselben ergab:

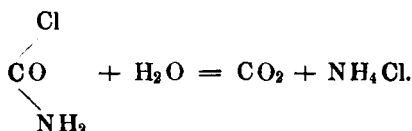
		$\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$
		NH_2
Gefunden	Berechnet für	
Cl 44.5	44.65 pCt.	

Zuweilen erstarrt das Destillat zu prächtigen, zolllangen, breiten Nadeln, welche die ganze Vorlage durchschliessen und das gleiche Harnstoffchlorid nur im Zustande vollkommener Reinheit darstellen. Eine Analyse dieser Krystalle, die zuvor zwischen Fliesspapier abgepresst waren und dabei an der feuchten Luft sich etwas zersetzt hatten, ergab:

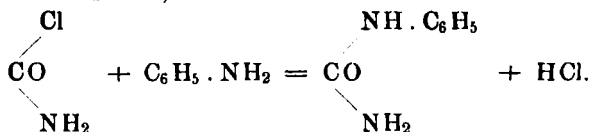
		$\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$
		NH_2
Gefunden	Berechnet für	
Cl 43.7	44.65 pCt.	

Das Harnstoffchlorid bildet farblose, derbe Nadeln, welche bei etwa 50° schmelzen und bei vorsichtig geleiteter Destillation bei 61—62° destilliren. Vermuthlich wird jedoch auch hier wie bei den von uns dargestellten substituirten Harnstoffchloriden eine Dissociation in Isocyan säure und Salzsäure stattfinden, die sich im Kühlrohr wieder zu dem Chloride vereinigen. Bei dieser Destillation findet jedoch stets

eine nicht unbeträchtliche Polymerisation der Isocyansäure zu Cyanamid statt. Das Chlorid besitzt einen sehr stechenden Geruch, der zugleich an Salzsäure und Isocyansäure erinnert. Bei längerem Stehen polymerisirt sich das Chlorid unter Abspaltung von Salzsäure zu Cyanamid, so dass es sich empfiehlt, dasselbe nach seiner Darstellung unmittelbar weiter zu verarbeiten. An feuchter Luft sowie mit Wasser setzt es sich zu Kohlensäure und Salmiak um:



Mit Aminen reagirt es äusserst heftig unter Bildung von substituirten Harnstoffen, z. B.



Mit ungelöschtem Kalk zusammengebracht entwickelt sich unter heftiger Reaction Isocyansäure.

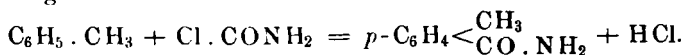
Am bemerkenswerthesten ist jedoch das Verhalten des Chlorides gegen aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Phenoläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, wobei mit Leichtigkeit die Amide von Carbonsäuren entstehen, so dass das Harnstoffchlorid mit Vortheil zu einer äusserst bequemen Synthese aromatischer Carbonsäuren angewandt werden kann. Bei all den im Folgenden beschriebenen Synthesen wurde das rohe Destillat, welches leicht in grösseren Mengen darzustellen ist, angewandt.

Synthese der *p*-Toluylsäure.

Zu einem Gemisch von 10 g Toluol und 30 g Schwefelkohlenstoff wurden 10 g Harnstoffchlorid hinzugefügt, wobei sich Letzteres nicht mit dem Schwefelkohlenstoff mischt, sondern unter demselben schwimmt, und in dieses Gemisch allmählich 12 g fein zerriebenes Aluminiumchlorid eingetragen¹⁾. Nach kurzer Zeit beginnt eine starke Entwicklung von Salzsäure. Nachdem alles Aluminiumchlorid eingetragen ist, wird die Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet, die Schwefelkohlenstofflösung von dem dunklen und festen Reactionproduct abgossen und letzteres unter guter Kühlung vorsichtig mit Wasser versetzt, wobei sich die Aluminiumverbindungen mit Heftigkeit zersetzen, während sich ein bräunlicher Krystallbrei abscheidet. Dieser

¹⁾ Die angegebenen Mengenverhältnisse sollen noch keine definitiven sein, da wir z. Z. noch mit der Verbesserung der Methode beschäftigt sind.

wird aus heissem Wasser umkrystallisirt und so in Form blendend weisser Nadeln oder grosser Tafeln erhalten. Schon der bei 156° liegende Schmelzpunkt zeigte, dass wie bei der von Leuckart untersuchten Einwirkung des Phenylcyanates sowie bei der von uns ausgeführten Einwirkung des Methyl- und Aethylharnstoffchlorides auf Toluol auch hier die Parastellung ersetzt war. Die Reaction ist demnach folgendermaassen verlaufen:



Der endgültige Beweis für die Constitution des Amides wurde durch die Verseifung desselben erbracht. Kocht man dasselbe kurze Zeit mit concentrirter, wässriger Kalilauge, so wird es glatt verseift und man erhält in quantitativer Ausbeute *p*-Toluylsäure vom Schmelzpunkte 177°. Die beschriebene Synthese dürfte sich wohl als Darstellungsmethode der *p*-Toluylsäure eignen.

Synthese der Cuminsäure.

In der gleichen Weise liessen wir dann unser Chlorid auf Cumol einwirken und erhielten so ein Säureamid, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt in Form weisser Nadeln erhalten wurde. Für das Cuminsäureamid ist bislang in der Literatur kein Schmelzpunkt angegeben. Der des unsrigen war trotz tadelloser Krystallisation kein scharfer, sondern lag zwischen 155° und 160°. Vielleicht erklärt dieser Umstand das Fehlen der Schmelzpunktsangabe. Unser Amid verhielt sich aber wie für das Cuminsäureamid angegeben, indem es sehr schwer und zwar nur durch 2tägiges Kochen mit concentrirter, wässriger Kalilauge zu verseifen war. Die resultirende Säure krystallisirte aus wässrigem Alkohol in weissen, glänzenden Nadeln, welche den Schmelzpunkt der Cuminsäure, 117°, zeigten. Also auch hier hat der eingetretene Rest die Parastellung besetzt.

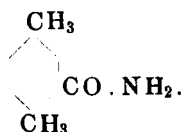
Synthese der α -Naphtoësäure.

Lässt man Harnstoffchlorid auf Naphtalin einwirken, so sind die Erscheinungen die gleichen wie vorher beschrieben. Nach der Zersetzung der Aluminiumverbindungen mit Wasser erhält man mit guter Ausbeute das Amid einer Naphtoësäure noch mit etwas Naphtalin vermischt. Die Reinigung gelingt am besten in folgender Weise: das Rohproduct wird zunächst aus viel heissem Wasser umkrystallisirt, wobei man das Amid in unansehnlichen, weissen Flocken erhält. Krystallisirt man diese nochmals aus Alkohol um, so resultiren prächtige, glänzende Blätter, welche bei 201 — 202° schmelzen, also das Amid der α -Naphtoësäure darstellen. Kocht man dieses kurze Zeit mit concentrirter, wässriger Kalilauge, so wird es quantitativ verseift und man erhält eine Säure, die aus wässrigem Alkohol in Form glänzender

Nadeln krystallisirt und bei 160° schmilzt, sich also in Uebereinstimmung mit den Eigenschaften ihres Amides als α -Naphtoësäure erweist. Bei dem glatten Verlauf aller Reactionen dürfte dies wohl eine bequeme Darstellungsmethode der α -Naphtoësäure sein.

Synthese der Isoxylylsäure.

Da bei monosubstituirten Benzolen die eintretende CO.NH_2 -Gruppe die Parastellung zum Substituenten einnahm, so war es von Interesse zu untersuchen, ob die Reaction auch bei einem in der Parastellung disubstituirten Benzol eintreten würde. Bei der Einwirkung des Phenylecyanats auf *p*-Xylol hatte Leuckart bereits gefunden, dass auch hier die gleiche Reaction erfolgt und unsere Versuche mit *p*-Xylol führten zu demselben Resultate. Durch Einwirkung äquivalenter Mengen reinsten *p*-Xylols und Harnstoffchlorides erhält man ein Amid, welches aus Wasser in farblosen Nadeln krystallisirt, die bei 186° schmelzen. Dasselbe ist demnach, wie zu erwarten, mit dem von Jacobsen (diese Berichte XIV, 2111) aus Brom-*p*-xylol und Chlorkohlensäureäther dargestellten Amide der Isoxylylsäure identisch und ihm kommt die folgende Constitution zu:



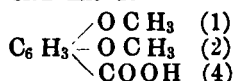
In gleicher Weise haben wir dann das Harnstoffchlorid auf andere Kohlenwasserstoffe wie Benzol, *o*-Xylol, Pseudocumol u. s. w. einwirken lassen und zwar mit gleichem Erfolge. Beim Anthracen und Phenanthren ist uns die Reaction bis jetzt noch nicht gelungen.

Synthese der Anissäure.

Auch Phenoläther reagiren in gleicher Weise mit dem Harnstoffchlorid, und zwar tritt auch hier die Substitution an der Parastellung ein. Wir erhielten so aus Anisol mit fast theoretischer Ausbeute das Amid der Anissäure, aus dem sich durch Verseifen mit wässrigem Alkali leicht die freie Säure vom Schmelzpunkte 183° darstellen lässt.

Synthese der Veratrumsäure.

Mit Brenzcatechindimethyläther resultirt bei der gleichen Synthese ein Reactionsproduct, aus dem bislang noch kein Amid isolirt werden konnte. Verseift man dasselbe jedoch, so erhält man eine Säure vom Schmelzpunkte 174°, die sich mit der Veratrumsäure



als identisch erwies.

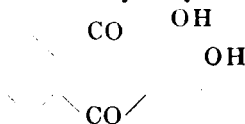
Thiophenoläther reagiren in der gleichen Weise und haben wir bereits mehrere dahingehörige Thiosäuren dargestellt. Phenole, wie Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Thiophenole, Oxyaldehyde, Alizarin reagiren sämmtlich mit dem Harnstoffchlorid und wir sind zur Zeit mit einer eingehenden Untersuchung der Reactionsproducte beschäftigt.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

183. C. Liebermann und W. Wense: Zur Kenntniss der färbenden Oxyanthrachinone.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. Februar von Hrn. Liebermann.)

Der Eine von uns hat gemeinsam mit v. Kostanecki¹⁾ früher gezeigt, dass die Constitutionsunterschiede der färbenden Oxyanthrachinone von den nicht färbenden isomeren darin bestehen, dass die färbenden sämmtlich zwei ihrer Hydroxyle in der Alizarinstellung:



die nicht färbenden dagegen andere Hydroxylstellungen mit Ausschluss der Alizarinstellung besitzen. Eine Reihe von Versuchen, welche im Hinblick auf diese Theorie auf Veranlassung des Einen von uns von v. Kostanecki und Niementowski²⁾, Noah³⁾, Cahn⁴⁾, Birukoff⁵⁾ und Wende⁵⁾ ausgeführt wurden, haben durchweg zur Bestätigung der Theorie geführt. Da durch diese Versuche aber vornehmlich nur theils nicht färbende Oxyanthrachinone, theils Anthragallolabkömmlinge berührt wurden, so schien es von Interesse, noch einige andere Fälle herbeizuziehen, welche zu dem Alizarin selber in näherer Beziehung ständen.

Eine solche Gelegenheit zur Prüfung der Theorie schien folgende Betrachtung darzubieten:

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2145.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2138.

³⁾ Diese Berichte XIX, 332, 751, 2337.

⁴⁾ Diese Berichte XIX, 755, 2333.

⁵⁾ Siehe die folgenden Abhandlungen.