

grade in der vorliegenden Verbindung die direkten Si-Si-Bindungen nicht zu zerstören vermag. Dagegen werden durch das Erhitzen Kohlenstoffatome abgesprengt; denn beispielsweise enthielt eine Probe mit ursprünglich 3.5 % C, 2.5 % H und 42.3 % Si nach 30—40 Minuten langem Erhitzen auf 390° nur noch 0.48 % C und 0.41 % H, während sich der Si-Gehalt auf 44.0 % erhöht hatte.

Auch beim Lösen in kaustischem Alkali werden fast sämtliche Kohlenstoffatome abgespalten. Als 1 g des ursprünglichen gelben festen Körpers in Natronlauge aufgenommen wurde, schied sich beim Ansäuern mit Salzsäure eine Kieselsäure-Gallerte ab, die mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen wurde, wobei jedoch keine merklichen Substanzmengen in Lösung gingen. Nach dem Trocknen bei 100° enthielt der Rückstand 0.57 % C, 1.0 % H und 43.2 % Si; er bestand also im wesentlichen aus Kieselsäure und enthielt nur wenig organische Stoffe beigemischt.

London, Birbeck College.

316. J. Houben und Erich Schmidt: Über Imido- und Oximido-kohlensäureester.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 16. Juli 1913; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Sandmeyer¹⁾ hat gezeigt, daß der von ihm entdeckte und rein dargestellte krystallisierte Chloryl-imino-kohlensäureester mit Alkali und arseniger Säure sich reduzieren und in ein basisches Öl verwandeln läßt, das, im Scheidetrichter von der Reduktionslauge getrennt und über Ätzkali getrocknet, den Stickstoffgehalt eines Imino-kohlensäureesters, $\text{HN:C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, zeigt. Auf Grund dieses Befundes — Angaben über die Bestimmung des C-H-Gehaltes und weiterer Konstanten des Präparates fehlen — und gestützt auf eine Anzahl Reaktionen hat Sandmeyer offenbar geglaubt, den reinen Imino-kohlensäureester in Händen zu haben.

Zunächst hat er aber eine — scheinbar geringfügige — Tatsache übersehen, die später Nef²⁾, ohne sie freilich für so folgenschwer anzusehen, wie sie in Wirklichkeit ist, erkannte, den Umstand nämlich, daß der Imino-kohlensäureester als Hydrat, und zwar von sehr beträchtlichem Wassergehalt auf der Reduktionslauge zur Abscheidung kommt.

¹⁾ Tr. Sandmeyer, B. 19, 862 [1886].

²⁾ U. Nef, A. 287, 287 [1895].

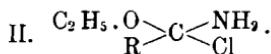
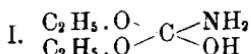
Sandmeyer hat das abgehobene Öl allerdings 24 Stunden über Ätzkali stehen gelassen, bevor er es analysierte. Die in dem Ester enthaltene Wassermenge ist jedoch so erheblich, daß man auch bei wiederholter Zugabe von Ätzkali Absonderung einer starken Schicht von Kalilauge beobachtet. Auch ist die von Sandmeyer angegebene Eigenschaft, daß der Ester unter ziemlich starker Zersetzung destilliert, gerade ein Hauptkennzeichen des wasserhaltigen Esters. Der wasserfreie destilliert vollkommen glatt, ohne jede Zersetzung.

War aber der Ester in der Tat wasserhaltig und gab doch stimmende Stickstoffzahlen, dann war mit einer stickstoffreicherem Verunreinigung zu rechnen, die den vom Wassergehalt bedingten Ausfall an Stickstoff bei der Analyse wieder wettmachte.

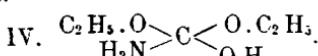
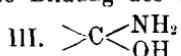
Als diese Verunreinigung konnte durch unsere Versuche Urethan nachgewiesen werden. Dieses bildet sich schon beim Stehen des Iminoesters bzw. seines Hydrats mit wäßriger Kalilauge wie auch schon mit Wasser, ja sogar beim Behandeln des reinen Esters mit festem Ätzkali. Rasch erfolgt die Spaltung durch heiße Kalilauge. Wendet man genügend kleinstückiges oder gar pulverförmiges Ätzkali oder Ätnatron »zum Trocknen« an, so wird der Imino-kohlensäureester fast völlig zersetzt und oft schon nach wenigen Stunden in einen Kuchen von Urethan, Äthylat und Cyanat umgewandelt.

Aus dem Mitgeteilten geht hervor, daß die Nefsche Angabe¹⁾: »Es gelingt auf keine Weise mittels wäßriger Alkalien den Imido-kohlensäureester in Ammoniak und Kohlensäure zu spalten« unzutreffend ist. Denn Urethan kann bekanntlich mit wäßrigem Alkali zu Carbamin- bzw. Kohlensäure verseift werden.

Der geschilderte Zerfall und alle beobachteten Umsetzungen des Imino-esters erklären sich zwangslös, wenn man dem Hydrat des Esters die Formel I zugrunde legt, die sich an die Stieglitzsche Auffassung der Iminoäther-Chlorhydrate (Formel II) als wahrer Chloraminäther anschließt:



So muß mit Säuren Zerfall in Ammoniak und Kohlensäureester eintreten, analog dem Zerfall der gleichen Gruppierung (III) im Aldehyd-Ammoniak. Wasser entziehende Mittel führen hier zum Aldimin, dort zum Imino-kohlensäureester. Andrseits erklärt die Auffassung des Hydrates als »Halbacetal« (IV) die durch Abspaltung von Alkohol erfolgende Bildung des Urethans.



¹⁾ A. 287, 287 [1895].

Entsprechend diesen Ausführungen konnten wir nachweisen, daß dem nach Sandmeyer dargestellten Iminoester schon von vornherein Urethan beigemengt ist, das mit diesem auf der stark alkalischen Arsenitlauge sich abscheidet. Zwar wird Urethan nicht nur durch alkoholisches Kali — und zwar sowohl in der Wärme¹⁾ wie in der Kälte²⁾ —, sondern, wie wir fanden, auch durch festes Ätzkali und Ätnatron angegriffen und in Isocyanat und Alkoholat verwandelt, könnte also beim Stehen des Gemisches über Ätzkali entfernt werden. Der Zerfall des Urethans erfolgt indessen nicht so rasch wie der des Imino-kohlensäureesters, so daß also mehr Urethan nachgebildet als zerstört wird. Dabei mag es dahingestellt bleiben, inwieweit die entstehende Isocyanäure dem gleichzeitig gebildeten Alkohol durch Beanspruchung des Ätzkalis die Möglichkeit der Entfernung aus dem Gemisch benimmt, so daß also auch dieser noch als Verunreinigung in Betracht kommen kann.

Wie Sandmeyer, so hat auch Nef³⁾ — und anscheinend auch Hantzsch und Mai⁴⁾ — das Auftreten von Urethan bei der alkalischen Reduktion des Chlorylimino-esters übersehen. Vielleicht ist ein Teil der großen Schwierigkeiten, die Nef bei den Analysen zu überwinden hatte, auf diesen Umstand zurückzuführen. Weicht doch sogar sein reinstes Präparat im spezifischen Gewicht nicht unerheblich von dem unseres Imino-esters ab. Der Gehalt des Imino-esters an Urethan ist leicht zu übersehen, da die Krystallisationsfähigkeit des letzteren in Gemischen mit Imino-ester sich völlig der Beobachtung entzieht, im übrigen aber beide Verbindungen sich einander recht ähnlich verhalten. So lösen sie sich z. B. in Alkohol, Äther und Wasser spielend leicht und werden ebenso durch Alkalien aus der wäßrigen Lösung abgeschieden.

Jetzt erklärt sich auch die Vergeblichkeit der Versuche Sandmeyers⁵⁾, vom Imino- zum Oximido-kohlensäureester zu gelangen. Das dem Iminoester beigemengte Urethan fand sich in der Oximido-verbindung wieder und verursachte die zu hohen Stickstoffwerte. Außerdem haben aber anscheinend auch die Reaktionsbedingungen den Mißerfolg verursacht, worauf hier nicht eingegangen werden kann.

Nachdem wir die Ursachen der immer wieder auftretenden Verunreinigungen erkannt hatten, fiel es nicht schwer, den analysenreinen

¹⁾ Arth, Bl. 41, 334; C. r. 102, 977.

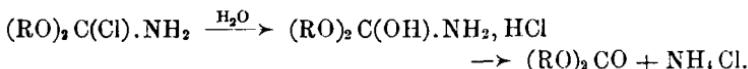
²⁾ E. Mulder, R. 6, 169 [1887]; man vergleiche auch H. Leuchs und A. Gesericke, B. 41, 4174 [1909]: Bildung von Isocyanat aus Natrium und Urethan in kochendem Benzol.

³⁾ U. Nef, A. 287, 287 [1895] ⁴⁾ B. 28, 2470 [1895].

⁵⁾ Tr. Sandmeyer, B. 19, 866 [1886].

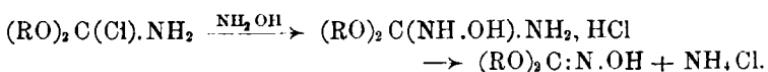
Imino-kohlensäureester zu gewinnen, indem wir zum völligen Entwässern geglühtes Natriumsulfat verwendeten und außerdem sorgfältig im Vakuum fraktionierten. Aber auch der ganz reine Ester verändert sich bei längerem Stehen, selbst in zugeschmolzener Flasche, und geht in ein schön krystallisierendes Cyanursäurederivat über. Daneben findet sich Kohlensäureester.

Als starke Base bildet der Iminoester ein Chlorhydrat, das sich als Chloraminoäther der Formel $(RO)_2C(Cl)NH_2^1)$ auffassen läßt, dessen Chloratom also ähnliche — wenn auch durch die Aminogruppe modifizierte — Eigenschaften haben wird wie etwa das α -Chloratom im Dichloräther. Wie letzteres beim Zusammentreffen mit Wasser sich sofort gegen Hydroxyl austauscht, so wird ein analoger Vorgang beim Chloraminoäther anzunehmen sein. Die so freiwerdende Salzsäure wird dann, indem sie sich an die Aminogruppe anlagernd, die Abspaltung von Salmiak und die Bildung von Diäthylcarbonat veranlassen:



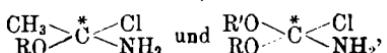
Damit dürfte die Zersetzung des Iminoester-Chlorhydrats wie auch der Pinnerschen Iminoäther-Chlorhydrate gegenüber Wasser eine ungezwungene Erklärung finden.

Mit Hydroxylamin würde sich das reaktive Chloratom des Chloraminoäthers natürlich gegen den Hydroxylaminrest austauschen und die sich an die Aminogruppe anlagernde Salzsäure dann die Abspaltung von Salmiak und Bildung von Oximido-kohlensäureester veranlassen:



Da nun der Iminoester stärker basisch als das Hydroxylamin ist, und folglich dem Chlorhydrat des letzteren Salzsäure entzieht, so muß ein Schütteln ätherischen Imino-Kohlensäureesters mit wäßrigem Hydroxylamin-chlorhydrat genügen, um die richtigen Bedingungen zur Bildung von Oximido-kohlensäureester zu schaffen.

¹⁾ Wenn die Stieglitzsche Auffassung der Iminoäther-Chlorhydrate als wahrer Chlor-aminoäther zutreffend ist, so müßten sie als Verbindungen wie



asymmetrische Kohlenstoffatome besitzen und sich in je zwei optisch-aktive Formen spalten lassen.

So umständlich diese Überlegungen vielleicht erscheinen mögen, ist es doch eine Tatsache, daß wir trotz wochenlangen Experimentierens ebensowenig wie Sandmeyer den Oximidoester fassen konnten, mit einem Schlag aber unser Ziel glatt erreichten, als wir uns dem erwähnten Gedankengang — der in seiner weiteren Ausgestaltung übrigens auch die Wahl der Lösungsmittel entscheidend bestimmte — anpaßten. Er hat uns auch den Weg gewiesen, in glatter und bequemer Weise die schon oft gesuchten wahren Hydroximsäureester der Fettreihe, $R.C(:N.OH).OC_2H_5$, aus den Iminoäther-Chlorhydraten zu gewinnen, worüber demnächst berichtet werden soll.

Wie den Oximido-kohlensäure-diäthylester stellten wir auch den Methylester her. Beide Ester sind schön krystallisierende Verbindungen. Man kann sie, wie wir dann fanden, auch direkt aus den Chlorylimino-kohlensäureestern und auf ganz analoge Weise gewinnen. Abgesehen von einer wesentlichen Verbesserung der Ausbeute bietet dies Verfahren namentlich beim Methylester Vorteil, da der Chlorylimino-kohlensäure-methylester viel leichter zu isolieren ist als der entsprechende Iminoester. Merkwürdigerweise tritt aber nur frisch bereiteter Chlorylimino-ester in Reaktion, ein mehrere Wochen altes Präparat war nicht mehr zur Umsetzung zu bringen. Die Umwandlung des chlorylierten Esters in den Oximidoester muß wohl so gedacht werden, daß zunächst durch freies Hydroxylamin Reduktion zum Iminoester bewirkt, dieser dann mit Hydroxylamin-chlorhydrat unter Salmiakbildung in Oximido-kohlensäureester verwandelt wird. Der Versuch, etwa direkt das am Stickstoffatom haftende Chlor gegen Hydroxyl oder auch andre Reste zu ersetzen, ist wegen der festen Haftung des Chlors am Stickstoff wenig aussichtsreich.

Wir besitzen in den Oximido-kohlensäureestern die Acetale des Monoxims der Kohlensäure, $HO.N:C:O$ und werden versuchen, das Monoxim wie auch das Kohlendioxim $HO.N:C:N.OH$ darzustellen, namentlich mit Hilfe der wasserfreien Oxalsäure:

In naher Beziehung hierzu stehen Untersuchungen, über die der eine von uns demnächst gemeinschaftlich mit Hrn. Hugo Kauffmann berichten wird, und die uns das Mono- und Dioxim-Derivat des Oxalylchlorids, $Cl.C(:N.OH).CO.Cl$ und $Cl.C(:N.OH).C(:N.OH).Cl$, die Monoxim-Derivate des Halbchlorids und -bromids der Oxalsäure, $Cl.C(:N.OH).COOH$ und $Br.C(:N.OH).COOH$, das Oxim-Derivat des Cyan-kohlensäurechlorids, $CN.C(:N.OH).Cl$ und vielleicht auch bereits das Cyanhydrin des Kohlensäure-monoxims kennen gelehrt haben.

Experimentelles.

Chlorylimino-kohlensäure-diäthylester, Cl.N:C(O C₂H₅)₂.

Der Ester wurde zu wiederholten Malen nach der Vorschrift Sandmeyers bereitet und durchschnittlich zu 50 g, d. h. 27% der theoretischen Ausbeute, aus je 80 g Ätznatron, 80 g Cyankalium, 200 g Alkohol und 600 g Wasser erhalten. Gute Kühlung mit Eis-Kochsalz und Turbinieren der Flüssigkeit während der Einleitung des Chlorstroms ist von wesentlicher Bedeutung. Ersatz des Ätznatrons durch Baryt brachte keine Vorteile.

Der Schmelzpunkt wurde zu 39° (Thermometer in der schmelzenden Substanz) gefunden, entsprechend dem Sandmeyerschen Befund. Nef gibt 44—45° an. Die Substanz siedet unter 12 mm Druck unzersetzt bei 78—80°. Sehr empfindlich gegen wäßrige Säuren und dadurch in Kohlensäureester und Chlorylamin, NH₂Cl, gespalten, lässt sich der Ester mit wasserfreier Schwefelsäure auf 120° erwärmen, ohne Anzeichen von Zersetzung zu zeigen. Alkalien gegenüber ist er von überraschender Beständigkeit. Sein Chloratom auf direktem Wege durch andre Reste wie Hydroxyl, Sulfhydryl, die Nitro- oder Nitrosogruppe zu ersetzen, gelang uns bisher nicht.

Aus einer wäßrigen Lösung von Kaliumsulhydrat scheidet der Chlorylester Schwefel ab. In Petroläther, aus welchem er krystallisiert werden kann, gelöst und mit einer Lösung von Thionylchlorid in Petroläther versetzt, scheidet er ein schweres Öl aus, das weiter untersucht wird.

Will man den Ester aufbewahren, so übergießt man ihn in einer Pulverflasche mit verdünnter Sodalösung oder lässt ihn, auf einem Tonteller ausgebreitet, in schwach evakuiertem Exsiccator über Ätzkali und Phosphorpentoxyd stehen. Andrenfalls bemerkt man in wenigen Tagen starke Zersetzung in Chlorylamin und Kohlensäureester, auch bei dem in zugeschmolzener Flasche aufgehobenen Präparat.

Bei der Darstellung des Chlorylimino-kohlensäureesters beobachtete Nebenprodukte.

Neben dem Chloryliminoester entsteht — wahrscheinlich entsprechend der Nefschen Annahme¹⁾ — auf dem Wege über den Cyanimino-kohlensäureester, HN:C(CN).OC₂H₅ — Diimino-oxalester, der sich schon durch einen starken, süßlichen Geruch verrät, bei zu langem Einleiten von Chlor aber wieder verschwindet.

Außerdem bildet sich noch eine andre ölige Verbindung, die bedeutend schwerer als Wasser und stark chlorhaltig ist. Sie ist zu bemerken, auch wenn die Reaktionsflüssigkeit noch alkalisch reagiert, und verschwindet im Verlaufe weniger Stunden, um einem krystallisierten, chlorhaltigen Körper Platz zu machen, der, in Alkohol und in Äther löslich, aus Wasser in schönen Nadeln vom Schmp. 148—149° krystallisiert. Auf 50 g des

¹⁾ U. Nef, A. 287, 286 [1895].

Chloryliminoesters erhält man leicht 16 g desselben. Er entwickelt beim Erwärmen mit Salzsäure unter Salmiakbildung acetaldehyd-artigen Geruch; sein Halogen wird von alkalischem Arsenit nicht angegriffen.

0.2150 g Sbst.: 24.9 ccm N (25°, 757 mm Hg von 24°). — 0.1690 g Sbst.: 19.5 ccm N (23°, 755 mm Hg von 21°). — 0.1813 g Sbst.: 0.1149 g Ag Cl. — 0.1425 g Sbst.: 0.0896 g Ag Cl.

Gef. N 12.90, 12.95, Cl 15.67, 15.55.

Diese Verbindung soll noch näher untersucht und ihre Entstehung — die anscheinend den Weg über Urethan nimmt —, sowie die Konstitution aufgeklärt werden.

Chlorylimino-kohlensäure-dimethylester, ClN:C(OCH₃)₂.

Die Verbindung wurde analog dem Äthylester dargestellt und ihr Schmelzpunkt in Übereinstimmung mit der Sandmeyerschen Angabe zu 20° gefunden (Thermometer in der schmelzenden Substanz). Den — noch nicht angegebenen — Siedepunkt fanden wir zu 63—64° bei 13 mm. Die Verbindung siedet unzersetzt, ist aber bei längerem Aufbewahren denselben Vorsichtsmaßregeln zu unterwerfen wie der Äthylester.

Bei der Darstellung der Verbindung wurden ähnliche Nebenprodukte beobachtet wie die oben erwähnten.

Imino-kohlensäure-diäthylester, HN:C(O₂H₅)₂.

Die Reduktion des Chlorylimino-esters zum Imino-kohlensäure-ester kann nach Sandmeyer mit Alkali und Alkali-arsenit — indessen, wie wir fanden, auch ganz gut mit Natrium-sulfit sowie -hydrosulfit, nicht aber mit Natrium-bisulfit — ausgeführt werden. Doch ist die Vermeidung jeglicher Erwärmung wegen der dadurch geförderten Entstehung von Urethan weit mehr geboten als Sandmeyer, dem die Urethanbildung entging, vorschreibt. Es wird daher am besten unter Eiskühlung gearbeitet.

148 g Arsentrioxyd und 400 g Ätzkali werden in 1600 ccm Wasser gelöst, mit Eis-Kochsalz abgekühlt und in einem 3 l-Scheidetrichter mit 200 g Chloryliminokohlensäureester versetzt, tüchtig durchgeschüttelt und durch zeitweilige Zugabe von Eisstücken die auftretende Erwärmung verhindert. Hat sich aller Chlorylester in ein auf der Oberfläche sich ansammelndes Öl verwandelt und löst sich eine Probe dieses Öls vollkommen in Wasser auf, so ist die Reduktion beendet. Die aus dem Hydrat des Imino-kohlensäure-esters, Wasser und Urethan bestehende Ölschicht wird abgenommen, die wässrige Schicht — event. nach erneuter Zugabe von Kalilauge, welche die Ausscheidung der Reduktionsprodukte fördert — viermal ausgeäthert, der Extrakt mit der Ölschicht vereinigt und die Lösung mehrmals unter Eiskühlung mit festem Ätzkali geschüttelt. Dabei scheiden sich jedesmal starke Wasser- bzw. Kalilauge-Schichten ab, von denen 3—4-mal abgehoben werden muß. Scheidet sich auf erneuten Zusatz von Ätzkali nichts mehr ab, so gießt

man die Lösung auf wasserfreies Natriumsulfat und unterwirft sie nach zwölfständigem Stehen damit der fraktionierten Destillation im Vakuum.

Bei 12 mm Druck und 40° geht der Iminoester als farblose Flüssigkeit über, bedarf also zur völligen Kondensierung scharfer Kühlung. Er wird in einer Menge von 80 g, entsprechend 52 % der theoretischen Ausbeute, erhalten und durch wiederholte Rektifikation im Vakuum von den letzten Spuren mit übergegangenen Urethans befreit. Dieses bleibt bei richtig geleiteter Destillation, da es ca. 20° höher siedet, im Rückstande und kann in beträchtlichen Mengen gewonnen werden.

Der reine Imino-kohlensäure-diäthylester ist eine stark basisch riechende, wasserhelle Flüssigkeit vom spez. Gew. 0.9637 bei 22° (nach Nef¹⁾ 0.948 bei 23°), in kaltem Wasser — unter Hydratbildung und Erwärmung — leichter löslich als in warmem. Daher trübt sich eine kalt konzentrierte Lösung beim Erwärmen unter Abscheidung einer Ölschicht, die beim Abkühlen wieder verschwindet.

Der mehrfach destillierte Ester gab bei den Analysen scharf stimmende Zahlen:

0.2480 g Sbst.: 0.4646 g CO₂, 0.2123 g H₂O. — 0.1969 g Sbst.: 20.3 ccm N (17.5°, 756 mm Hg).

C₅H₁₁O₂N. Ber. C 51.23, H 9.46, N 11.99.
Gef. » 51.09, » 9.58, » 11.87.

Durch Kalilauge wird er aus seiner wässrigen Lösung abgeschieden und langsam zersetzt, mit wässrigen Säuren rasch in Diäthylcarbonat verwandelt. Leitet man Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung, so erhält man ein ziemlich beständiges Chlorhydrat. Auch Schwefelwasserstoff bildet bei Abwesenheit von Wasser ein in schönen Schuppen ausfallendes Salz, das aber rasch — namentlich an feuchter Luft — sich zersetzt.

Mit alkalischer Hypochlorit- und Hypobromit-Lösung geht der Iminoester rasch wieder in das Chloryl- bzw. das von Seliwanow²⁾ dargestellte und von Hantzsch und Mai³⁾ untersuchte Bromyl-Derivat über. Das Halogen des letzteren ist schon bedeutend reaktionsfähiger als das der Chloryl-Verbindung, sitzt aber immer noch so fest, daß es die von uns beabsichtigten Umsetzungen nicht auszuführen gestattete. Außerordentlich reaktiv ist hingegen der — freilich erst nach wiederholten Versuchen von uns gewonnene —

¹⁾ A. 287, 286 [1895].

²⁾ Th. Seliwanow, B. 26, 425 [1893].

³⁾ A. Hantzsch und L. Mai, B. 28, 2470 [1895].

Jodylimino-kohlensäure-diäthylester, JN:C(OC₂H₅)₂.

Zu dessen Darstellung werden in eine braune, 250 ccm fassende Stöpselflasche 7 ccm 33-prozentige Kalilauge (2 Mol.) mit 100 ccm Wasser gegeben und gut mit Eis-Kochsalz gekühlt. Scheiden sich Eiskristalle in der Flasche aus, so fügt man 3 g Iminoester und hierauf unter stetem Schütteln und Kühlen allmählich eine eiskalte Lösung von 6.6 g Jod (2 Atome) in 8 g Jodkalium und 50 ccm Wasser hinzu. Zunächst verschwindet die Jodfarbe und es scheidet sich der eigelbe Jodyl-Ester aus, dessen Farbe, wenn alles Jod zugesetzt ist, ins Braune umschlägt. Man äthert nunmehr mit äthylperoxydfreiem Äther aus und schüttelt die ätherische, braune Lösung mit wenig Quecksilber so lange, bis sie rein gelb geworden ist. Jetzt wird sie mit etwas Wasser gewaschen, in brauner Flasche über Pottasche getrocknet und in diesem relativ haltbaren Zustande für die Umsetzungen aufbewahrt.

Will man den Ester isolieren, so dunstet man den Äther bei gewöhnlicher Temperatur ab und erhält so schön gelbe Krystalle und Krusten, die sich freilich nur wenige Stunden halten und namentlich beim Erwärmen sofort zersetzen, im Eisschrank aber längere Lebensdauer zeigen.

0.3916 g Sbst.: 17.9 ccm N (18°, 755 mm Hg von 19°).

C₈H₁₀O₂NJ. Ber. N 5.78. Gef. N 5.24.

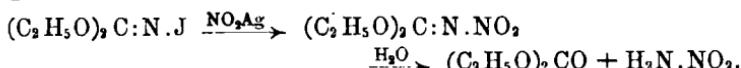
Nicht nur gegen Säuren, sondern auch gegen Ammoniak ist die Verbindung sehr unbeständig. Schon Ammoniak-Dämpfe fallen aus ihren Lösungen sofort schwarzen Niederschlag, der sich durch seine Unlöslichkeit in Chloroform und Petroläther und seine starke Explosivität von Jod unterscheidet und als Jodstickstoff kennzeichnet.

Der Jodylimino-kohlensäureester löst sich in Äther und Alkohol; am haltbarsten ist — sofern für Abschluß der Lichtwirkung gesorgt ist — seine Lösung in Petroläther. Beim längeren Schütteln seiner Lösungen mit Quecksilber wird er völlig deshalogeniert, anscheinend unter Zusammentritt der Reste zu Azi-äthylcarbonat¹⁾:



Dieses, ein farbloses Öl, kann hoffentlich so bequem in größerer Menge dargestellt werden.

Auch mit Silbernitrit reagiert die ätherische Jodylverbindung recht lebhaft unter Bildung von Jodsilber. Wir wollen versuchen, so zum Nitrimino-kohlensäureester und durch dessen Spaltung auf kurzem Wege zu dem von Thiele entdeckten Nitramid zu gelangen:



¹⁾ Das Azimethylcarbonat wurde von J. Thiele, A. 303, 71, aus Isocyanatetrabromid gewonnen.

Umwandlung des Imino-kohlensäureesters beim Stehen.

Bleibt reiner, wasserfreier, destillierter Imino-kohlensäureester in zugeschmolzener Flasche mehrere Wochen stehen, so geht eine starke Veränderung mit ihm vor. Er löst sich nicht mehr völlig in zugesetztem Wasser. Vielmehr sammelt sich unter demselben ein basisches Öl, während außerdem Diäthylcarbonat, das aber für sich allein leichter als Wasser ist, durch den Geruch und auf andre Weise nachgewiesen werden kann. Zur Zersetzung unveränderten Iminoesters wird mit verdünnter Salzsäure versetzt und der entstandene Kohlensäureester durch mehrfaches Ausäthern entfernt. Versetzt man dann die salzsaure Lösung mit Sodalösung, so scheidet sich das erwähnte schwere Öl wieder aus und wird auf übliche Weise ausgeschüttelt, getrocknet und von Äther befreit. Mit Eis abgekühlt erstarrt es und lässt sich aus einem Gemisch gleicher Teile Benzol und Petroläther zu schönen kochsalzartigen, stark lichtbrechenden Würfeln vom Schmp. 98—99° (Capillare) krystallisieren. Wie aus der Molekulargewichtsbestimmung, aber auch aus seinem chemischen Verhalten geschlossen werden kann, hat man es mit einem Cyanursäure-Abkömmling zu tun.

Molekulargewichtsbestimmung kryoskopisch in Benzol.

0.1438 g Sbst. erniedrigten den Schmelzpunkt von 20 ccm Benzol um 0.173°	0.1693 » » » » 20 » » 0.204°
Gef. Mol.-Gew. 236.2, 235.8.	

Das Molekulargewicht des Imino-kohlensäureesters ist 117.1.

I. 0.1567 g Sbst.: 40.8 ccm N (17°, 764 mm Hg von 19°). — II. 0.1144 g Sbst.: 29.2 ccm N (15°, 767 mm Hg von 15°).

Gef. N I. 30.35, II. 30.15.

Die Verbindung ist in Alkohol und Äther löslich. Mit heißer verdünnter Salzsäure geht sie in ein feines weißes Pulver über, das in Wasser und Essigsäure unlöslich, von Mineralsäuren und Natron- oder Kalilauge aufgenommen wird. Aus der alkalischen Lösung fällt Ammoniumsulfat die Verbindung wieder aus. Beim Erhitzen zerfällt sie unter teilweiser Sublimation und Ausstoßen von Cyansäuredämpfen, während eine gelbe Substanz zurückbleibt.

Spaltungen des Imino-kohlensäureesters.

a) Durch Wasser. Übergang in Urethan.

2 g Iminoester wurden mit 10 ccm Wasser 2—3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, danach die Lösung in einer Schale über Schwefelsäure im Vakuum eingedunstet. Es hinterblieben 1.05 g Urethan (Mischschmelzpunkt 48°), d. h. 69.1 % der theoretischen Menge. Beim

Kochen trat auch schwacher Geruch nach Diäthylcarbonat auf und dementsprechend entwich etwas Ammoniak.

b) Durch Kalilauge und Kaliumcarbonatlösung.

2 g Iminoester wurden mit einer Lösung von 1 g Ätzkali (1 Mol.) in 10 ccm Wasser 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach einiger Zeit schied sich im Kühlrohr ein Sublimat von Ammoniumcarbonat ab, während die im Kolben befindliche Lösung beim Ein-dampfen Kaliumcarbonat hinterließ.

Die gleiche Spaltung wurde beobachtet, als 2 g Iminoester mit 10 ccm Wasser und 1.2 g Kaliumcarbonat ($\frac{1}{2}$ Mol.) gekocht wurden.

c) Durch festes Ätzkali. Überführung in Isocyanat.

5 g Imino-kohlensäureester wurden unter Eiskühlung mit 2.4 g (1 Mol.) feingepulvertem Ätzkali versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Flüssigkeit beginnt bald unter Rotfärbung zu erstarren. Ist ein fester Kuchen entstanden, wird er mit Äther ausgezogen und aus siedendem Methylalkohol umkristallisiert. Das erhaltene Produkt erweist sich als Kaliumcyanat.

Phenylcarbamido-kohlensäure-diäthylester,
 $C_6H_5.NH.CO.N:C(O\text{C}_2H_5)_2$.

5 g Iminoester werden in 15 ccm trocknem Äther gelöst und mit 5 g Phenylisocyanat versetzt. Nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu Kristallen, die mit Äther gewaschen und aus absolutem Alkohol umkristallisiert bei 100° sintern und bei 101° schmelzen (Capillare).

0.1997 g Sbst.: 0.4454 g CO_2 , 0.1185 g H_2O . — 0.2182 g Sbst.: 22.5 ccm N (19° , 758 mm Hg).

$C_{12}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 60.97, H 6.83, N 11.89.
 Gef. » 60.83, » 6.64, » 11.82.

Phenylthiocarbamido-kohlensäure-diäthylester,
 $C_6H_5.NH.CS.N:C(O\text{C}_2H_5)_2$.

4.3 g Iminoester, in 15 ccm trocknem Äther, werden mit 5 g Phenylisothiocyanat versetzt und etwa 10 Minuten schwach erwärmt. Es tritt Gelbfärbung und Abscheidung eines Krystallbreis ein, der mit wenig Äther gewaschen, weiße Farbe annimmt. Der Schmelzpunkt des aus Alkohol umkristallisierten Produkts liegt bei $117-118^\circ$ (Capillarrohr).

0.2089 g Sbst.: 0.4353 g CO_2 , 0.1206 g H_2O . — 0.1956 g Sbst.: 18.9 ccm N (19° , 765 mm Hg).

$C_{12}H_{16}O_2N_2S$. Ber. C 57.07, H 6.39, N 11.13.
 Gef. » 56.83, » 6.46, » 11.18.

Oximido-kohlensäure-diäthylester (Acetal des Oxy-koblenoxims), HO.N:C(O₂H₅)₂.

Vermischen von Imino-kohlensäureester mit alkoholischem Hydroxylamin-chlorhydrat führt zwar sofortigen Ausfall von Salmiak herbei, wie schon Sandmeyer feststellte, indessen auch bei sorgfältigster Behandlung der davon abfiltrierten Reaktionsflüssigkeit nicht zur Isolierung des Oximido-kohlensäureesters, wie wir wiederholt feststellten. So gaben z. B. die bei einem derartigen Versuch erhaltenen Fraktionen I (60—92°) 15.76% N, II (96—106°) 13.97% N, III (107°) 11.59% N, während der Oximidoester 10.34% N enthält. Wahrscheinlich ist der Mißerfolg mit dadurch bedingt, daß in dem alkoholischen Filtrat stets Hydroxylaminchlorhydrat gelöst bleibt und auch durch Zusatz von Äther nicht ganz herausgefällt werden kann. Bei der Destillation wird die Substanz dadurch zersetzt. Es mußte also mit einem Lösungsmittel gearbeitet werden, in welchem Hydroxylaminchlorhydrat ganz unlöslich ist. Gestützt auf die im theoretischen Teil wiedergegebenen Erwägungen arbeiteten wir daher nach folgenden zwei Vorschriften:

a) Oximidoester aus Imino-kohlensäureester.

10 g Iminoester in 30 ccm Äther werden in einer Stöpselflasche mit einer eiskalten konzentrierten Lösung von 6 g (1 Mol.) Hydroxylaminchlorhydrat etwa 5 Minuten unter Kühlung mit Eis geschüttelt, danu die ätherische Schicht abgehoben, die wäßrige 4—5-mal ausgeäthert und die vereinigten ätherischen Lösungen mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibt ein grünliches Öl, das in Eis-Kochsalz beim Reiben mit einem Glasstabe unter Bildung zierlicher Nadelchen vollständig erstarrt. Die Ausbeute ist 3.5 g, d. h. 30.1% der Theorie. Die weitere Reinigung der Esters ist unten beschrieben.

b) Oximido-kohlensäureester aus Chlorylimino-kohlensäureester.

Eine Lösung von 14 g wasserfreiem Kaliumcarbonat (1½ Mol.) in 15 ccm Wasser und eine solche von 27.4 g Hydroxylaminchlorhydrat (6 Mol.) in wenig Wasser werden mit Eis-Kochsalz abgekühlt und in einer tubulierten 500-ccm-Flasche mit einer kalten Lösung von 10 g frisch bereittem Chloryliminokohlensäureester in 50 ccm Äther und mit 50 g gemahlenem Eis geschüttelt, indem man die Flasche horizontal auf die Schüttelmaschine legt und den nach oben gekehrten Bodentubus mit einem Rückflußkübler versieht. Das Schütteln hat, um die Reaktion nicht zu stürmisch werden zu lassen, namentlich anfangs langsam zu geschehen. Nach ca. 45 Minuten tritt Erwärmung ein, die beim Arbeiten mit 50 g Chlorylverbindung sogar recht erheblich ist und durch immer erneuten Zusatz von Eis herabgesetzt werden muß. Nach 2 Stunden ist die Reaktion beendet. Die ätherische Schicht wird abgehoben und die wäßrige 6—7-mal mit Äther extrahiert. Die Aus-

beute an ziemlich reinem rohem Oximidoester beträgt nach diesem Verfahren 7.1 g oder 80% der theoretischen Ausbeute. Da der Ester sehr wasserlöslich ist, kann man versuchen, ihn im Kempfschen Extraktor zu extrahieren, hat aber dabei infolge der Zersetzung desselben meistens wenig Erfolg.

Zur Reinigung löst man den Ester in viel siedendem Petroläther und stellt die Lösung in Eis-Kochsalz. Dann scheidet er sich in farblosen Nadelchen aus, die im Eis-Kochsalz-Trichter abgesaugt werden müssen, da infolge des anhaftenden Petroläthers die Krystalle beim Abfiltrieren sonst schmelzen. Es wird in mit Eis-Kochsalz gekühltem Petroläther gewaschen, dann die Substanz über Eis-Kochsalz-Schale im Schwefelsäure-Vakuumexsiccator von Petroläther befreit. So erhält man analysenreinen, im Schmelzpunktsröhren bei 37° schmelzenden Oximido-kohlensäure-diäthylester, der unter 12 mm fast unzersetzt bei 105° übergeht. Im Geruch ähnelt er ein wenig dem Diäthylcarbonat.

0.2305 g Sbst.: 0.3803 g CO_2 , 0.1730 g H_2O . — 0.2207 g Sbst.: 19.5 ccm N (18°, 767 mm).

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 45.07, H 8.33, N 10.55.

Gef. » 45.00, » 8.40, » 10.30.

Der Ester ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Petroläther. Aus der wässrigen Lösung wird er durch Chlorcalcium oder Kaliumcarbonat, nicht aber durch Natronlauge abgeschieden. Auch durch Erwärmen scheidet er sich aus. Es ist dieses wohl ähnlich wie beim Iminoester durch Bildung eines beim Erwärmen zerfallenden Hydrates zu erklären.

Gegen Lackmus reagiert der Oximidoester neutral. Verdünnte Säuren spalten ihn schon in der Kälte in Diäthylcarbonat und Hydroxylamin (Konstitutionsbeweis). Er reduziert wässrige Silbernitratlösung. Mit Chlor in Tetrachlorkohlenstofflösung scheidet er bald Hydroxylamin-chlorhydrat aus. Benzoylchlorid und Natriumcarbonatlösung verwandeln ihn bei schwachem Erwärmen in eine schwer lösliche Verbindung.

Oximido-kohlensäure-dimethylester, $\text{HO.N:C(OCH}_3)_2$.

Der Ester wird ganz analog dem vorhergehenden aus 16.8 g Kaliumcarbonat (1½ Mol.) in 18 ccm Wasser und einer Lösung von 33.8 g Hydroxylamin-chlorhydrat (6 Mol.) sowie 10 g Chlorylimino-kohlensäuredimethylester in ätherischer Lösung dargestellt unter Zugabe von 50 g gemahlenem Eis. Nach 1½-stündigem langsamem Schütteln auf der Maschine wird die ätherische Schicht getrennt, die wässrige 6—7-mal ausgeäthert und dann der Rest im Kempfschen Extraktor extrahiert.

Der Ester ist noch leichter in Wasser löslich als sein Homologes. Er löst sich auch in Äther, Alkohol und Benzol und kann aus siedendem Petroläther unter Fortfall der bei dem Diäthylester nötigen

Kühl-Vorrichtungen zu schönen Nadelchen krystallisiert werden. In der Schmelz-Capillare schmilzt er bei 70°. Die Ausbeute an rohem, jedoch fast reinem Ester betrug 6.2 g, d. h. 73 % der theoretisch möglichen.

0.1255 g Sbst.: 0.1570 g CO₂, 0.0774 g H₂O. — 0.1235 g Sbst.: 14.2 ccm N (22°, 771 mm Hg von 19°).

C₃H₇O₃N. Ber. C 34.26, H 6.71, N 13.36.

Gef. » 34.12, » 6.90, » 13.24.

Der Oximido-kohlensäure-methylester verhält sich aussalzendeu Mitteln gegenüber ähnlich wie das Äthylderivat. Er hat einen charakteristischen, an Koblenzäure-dimethylester erinnernden Geruch. Gegen Lackmus reagiert seine wäßrige Lösung neutral. Mit wäßrigen Mineralsäuren zersetzt er sich schon in der Kälte in Dimethylcarbonat und Hydroxylamin.

317. Hans Fischer und Heinrich Röse: Über Tetrachlor-mesoporphyrin.

[Aus der II. Medizinischen Klinik zu München.]

(Eingegangen am 11. Juli 1913.)

Nencki und Zaleski¹⁾ haben beobachtet, daß, wenn man Mesoporphyrin in Salzsäure löst, und mit Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd versetzt, man einen in grünen Nadeln krystallisierenden chlorhaltigen Farbstoff erhält. Sie sahen den Körper im wesentlichen für ein Oxydationsprodukt an, eine Ansicht, die auch Willstätter²⁾ scheinbar vertritt, der beim Alloporphyrin eine ähnliche Reaktion beobachtete.

Durch zweckmäßige Modifikation der Bedingungen haben wir den Nenckischen Körper auch unter dem Mikroskop absolut einheitlich krystallisiert erhalten können, und es unterliegt keinem Zweifel, daß Chlorierung³⁾ stattgefunden hat, und zwar sind vier Chloratome eingetreten, von denen eines sehr labil ist. (Näheres im experimentellen Teil.)

¹⁾ B. 34, 1000 [1901].

²⁾ Willstätter und Pflanzenstiel, A. 358, 247.

³⁾ In ganz analoger Weise erhielt ich mit Hrn. Dr. Hahn einen in derben makroskopischen Prismen krystallisierenden, violett gefärbten Bromkörper. Dieser ist interessant deshalb, weil er im Gegensatz zum Chlorkörper schon beim Behandeln mit stark verdünnter Natronlauge alles Brom abgibt.

H. Fischer.