

Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Monophenylharnstoff

(I. Abhandlung)

von

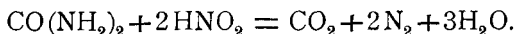
R. Doht und J. Haager.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1903.)

A. Theoretischer Teil.

Es ist bekannt, daß Harnstoff durch salpetrige Säure unter Bildung von Kohlensäure, Stickstoff und Wasser im Sinne folgender Gleichung zerlegt wird:

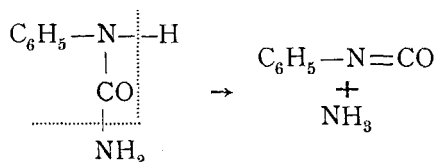


Ein Versuch, der erkennen ließ, daß salpetrige Säure auf Monophenylharnstoff ganz anders einwirkt als auf gewöhnlichen Harnstoff, da keine oder nur wenig Gasbildung zu beobachten war, bewog uns, das Studium der Einwirkung von salpetriger Säure auf Monophenylharnstoff aufzunehmen.

Wenn man Monophenylharnstoff in viel verdünnter Salzsäure verteilt und unter Kühlung, so daß die Temperatur nicht über 10° C. steigt, Natriumnitritlösung einfließen läßt, so bildet sich aus dem Monophenylharnstoff Phenylisocyanat, das in Tropfen in der Flüssigkeit herumschwimmt, und Diazobenzolchlorid welches in Lösung bleibt.

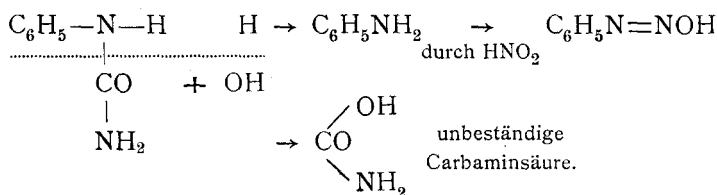
Phenylisocyanat einerseits konnte sich durch den Einfluß des großen Überschusses an Säure aus Phenylharnstoff unter

Abspaltung von Ammoniak und Eintritt der doppelten Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff gebildet haben nach der Gleichung:

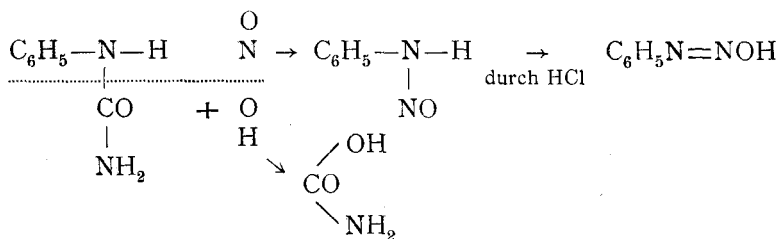


Wie die Untersuchung lehrte, entspricht aber diese Gleichung nicht der Tatsache.

Das Diazobenzolchlorid andererseits könnte aus Anilin, das durch Spaltung des Monophenylharnstoffes unter Wasseraufnahme gebildet wurde, durch die frei werdende salpetrige Säure entstanden sein:



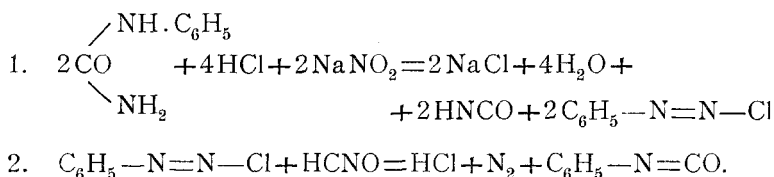
Die Bildung des Diazobenzols läßt sich auch erklären, wenn man Spaltung des Monophenylharnstoffes durch salpetrige Säure annimmt:



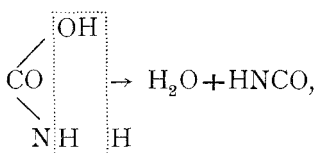
Es entstünde in erster Linie Phenylnitrosamin, das in saurer Lösung nicht bestehen kann und sich sofort in das isomere Diazobenzol, respektive in dessen Chlorid umlagern müßte.

Da uns bekannt war, daß Phenylisocyanat aus Diazobenzolchlorid und Isocyansäure entsteht, stellten wir anfangs folgende Gleichungen auf, ohne auf den inneren Verlauf des Prozesses

einzu-gehen, um die Bildung der Isocyansäure zu erklären und um die Möglichkeit zu gewinnen, durch Untersuchung der nach der aufgestellten Gleichung auftretenden Nebenprodukte für deren Richtigkeit Anhaltspunkte zu erlangen.



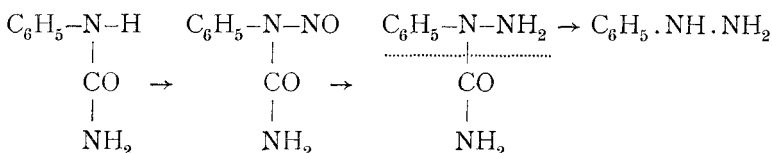
Wenn man bedenkt, daß sich die Bildung der Isocyansäure ganz leicht aus Carbaminsäure durch Wasseraustritt erklären läßt,



so erschien die Auffassung des Prozesses, wie sie durch letztere Gleichungen vor Augen geführt ist, immerhin möglich. Daß sie den wahren Verhältnissen bereits sehr nahe kam, wird man aus dem Folgenden ersehen.

E. Fischer¹ suchte einen direkten Beweis für die Richtigkeit der Formel des Phenylhydrazins zu erbringen, da er dieselbe nur auf Grund von Analogien des Diäthyl- und Äthylphenylhydrazins aufgestellt hatte, für welche beiden Körper er die Konstitution bewies.

Er wollte in dem Monophenylharnstoff eine Nitrosogruppe einführen, das erhaltene Nitrosoprodukt reduzieren und es durch Spaltung in Phenylhydrazin überführen.



¹ Berl. Ber., 9, 111, 881; Liebig's Annalen, 190, 67, 149 und 199, 287.

Dieser Beweis scheiterte an dem Mißlingen der Nitrosierung des Monophenylharnstoffes.

E. Fischer sagt, »daß salpetrige Säure Monophenylharnstoff erst in der Wärme unter Gasentwicklung angreife, dagegen der Diphenylharnstoff von dem Reagens überhaupt nicht verändert zu werden scheint«.

Bei den unter verschiedenen Bedingungen von uns angestellten Versuchen, aus Monophenylharnstoff Phenylisocyanat zu erhalten, zeigte es sich, daß der im Wasser suspendierte, fein zerriebene Monophenylharnstoff im Laufe der Nitrosierung eine hellgelbe Farbe angenommen hatte und aus mikroskopischen Nadelchen bestand. Diese Substanz wurde als der von E. Fischer gesuchte Nitrosophenylharnstoff erkannt.

Walther und Wlodkowsky¹ erhielten den Nitrosomonophenylharnstoff auf andere Weise. Sie hatten Monophenylharnstoff in Eisessig gelöst und die dreifache Menge festen Natriumnitrits zugefügt und gewannen beim Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser den Nitrosophenylharnstoff in gelben Nadeln.

Wir benötigten, wie man aus dem experimentellen Teil unserer Arbeit ersehen wird, nur äquivalente Mengen von Monophenylharnstoff und Nitrit und $1\frac{1}{2}$ Grammmoleküle Salzsäure.

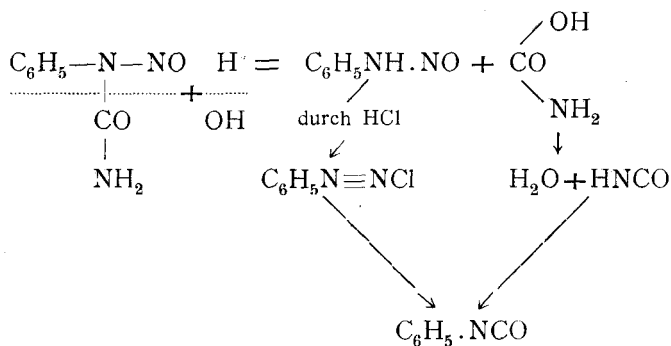
Trotzdem ein Teil des Monophenylharnstoffes nicht als Nitrosoharnstoff erscheint, sondern sich als Diazobenzolchlorid im Filtrate vorfindet und bei der Nitrosierung auch der Geruch nach Phenylisocyanat auftritt, erhielten wir immer sehr befriedigende Ausbeuten. Das Vorkommen von Diazobenzolchlorid war umso wertvoller, als wir dadurch einen Hinweis auf die Bildung des Phenylisocyanates bekamen, dessen Geruch besonders im Anfange, wenn noch mehr freie Säure vorhanden war, immer auftritt. Durch die Gewinnung des Nitrosoharnstoffes als Zwischenprodukt war der Verlauf des Prozesses aufgehellert und die auf Grund des gewonnenen Einblickes ausgeführten Versuche verliefen nun alle glatt, wodurch die Richtigkeit unserer Anschauung bewiesen erscheint.

¹ Journal für prakt. Chemie [2], 59, 282.

Die Bildung des Diazobenzolchlorids erklärt sich nun in einfacher Weise folgendermaßen: Durch Aufnahme von einem Molekül Wasser erfolgt Spaltung des Nitrosoharnstoffes durch die überschüssige Säure in Phenylnitrosamin und in die als solche unbeständige Carbaminsäure. Ersteres lagert sich durch die Salzsäure in Diazobenzolchlorid um, letztere zerfällt in Wasser und Isocyanensäure, welche nun mit dem Diazobenzolchlorid zu Phenylisocyanat kondensiert.

Untersuchungen von Cantzler¹ und Gattermann haben gezeigt, daß bei der Einwirkung von cyansaurem Kali auf eine Lösung von Diazobenzolsulfat in Gegenwart von Kupferpulver Phenylisocyanat entsteht. Daß man im vorliegenden Falle des Kupferpulvers nicht bedarf, ist wohl darauf zurückzuführen, daß die beiden Substanzen im Status nascens aufeinander einwirken, und daher viel aktiver sind.

Der gesamte Vorgang läßt sich durch folgendes Schema darstellen:



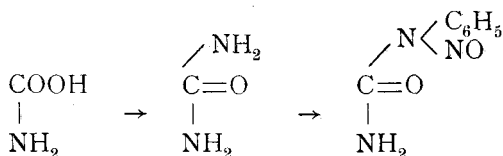
Wie bekannt, zerfällt die Isocyanensäure selbst sehr leicht in Kohlendioxyd und Ammoniak. Ersteres findet sich daher auch in geringer Menge in den bei der Darstellung von Phenylisocyanat entweichenden Gasen, während Ammoniak in der Reaktionsflüssigkeit nachweisbar ist.

Für die Richtigkeit der Ansicht, daß Phenylisocyanat intermediär über den Nitrosoharnstoff führen muß, spricht der Umstand, daß es uns gelungen ist, den isolierten Nitrosophenyl-

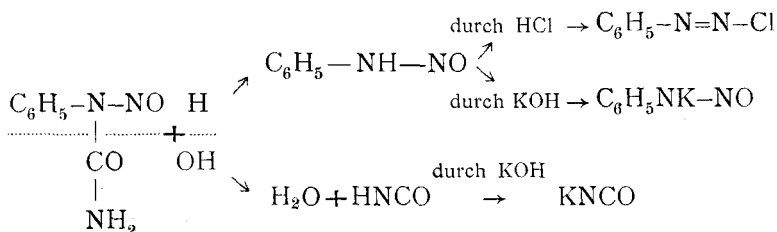
¹ Berl. Ber., 25, 1086 und 23, 1218.

harnstoff durch Salzsäure, wie es obige Gleichung veranschaulicht, zu spalten, wobei Phenylisocyanat und Diazobenzolchlorid erhalten wurden. Eine Untersuchung der dabei entstehenden Gase (Stickstoff und etwas Kohlendioxyd) zeigte, daß Stickstoff und Kohlendioxyd in demselben Verhältnisse vorhanden waren wie bei der direkten Darstellung von Phenylisocyanat.

Da Nitrosophenylharnstoff als ein unsymmetrisch phenyliertes und nitrosiertes Amid der Carbaminsäure aufgefaßt werden kann



und demnach als Säureamid auch durch Alkalien spaltbar sein sollte, studierten wir diese Einwirkung, umsomehr als wir dadurch den Beweis zu erbringen hofften, daß das bei der Spaltung des Nitrosoharnstoffes auftretende Diazobenzolchlorid als Einwirkungsprodukt der Salzsäure auf das primär gebildete Phenylnitrosamin anzusehen ist. Die entstehende Carbaminsäure ginge hiebei in ihr Kaliumsalz und dieses unter Wasseraustritt in Kaliumisocyanat über:



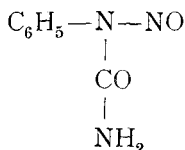
Die durchgeführten Versuche bestätigten denn auch diese Vermutung. Kaliumcyanat konnte in Substanz abgeschieden werden und verriet sich die Anwesenheit von Phenylnitrosamin dadurch, daß es erst nach dem Zusatz von Salzsäure mit »R-Salz« (β -naphtholdisulfosaures Natrium $\text{OH} : \text{SO}_3\text{H} : \text{SO}_3\text{H} = 2 : 3 : 6$) oder β -Naphthol kuppelte. Um auch Phenylnitrosamin

isolieren zu können, wurde die Verseifung mit Kaliumäthylat in absolut alkoholischer Lösung versucht.

Cyansaures Kalium konnte in reichlicher Menge erhalten werden, während die Isolierung des Isodiazobenzolkaliums bisher noch nicht gelang, sondern nur dessen Anwesenheit in der Lösung nachgewiesen werden konnte, und da es vollkommen gleiches Verhalten mit dem nach Schraube¹ und Schmidt erhaltenem Phenylnitrosaminkalium zeigte.

Der Fall, daß die Nitrosogruppe in die Imidogruppe eintritt, ist naturgemäß der wahrscheinlichere, denn wie Heintz² bei seinen Untersuchungen über die Aminbasen gefunden hat, tritt die Nitrosogruppe nur in die Imidogruppe ein. Köpke³ ist es ferner gelungen, aus dem symmetrischen Diphenylharnstoff ein Nitrosoderivat zu gewinnen, in welchem die Nitrosogruppe nur in die Imidgruppe eintreten konnte. Dieses Produkt zeigte analoge Eigenschaften wie Nitrosomonophenylharnstoff.

Wir hoffen durch die Reduktion und Spaltung des letztgenannten Körpers den Beweis für die Richtigkeit seiner Konstitution



noch direkt zu erbringen. Übrigens bedingen seine Zersetzungen durch Salzsäure und Kalilauge, respektive Kaliumalkoholat diese Formel.

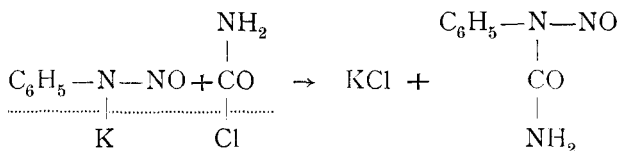
Auch durch eine Synthese würde der Beweis dieser Stellung zu erbringen sein. Ebenso wie normales Diazobenzolkalium durch Benzoylchlorid in Nitrosobenzanilid⁴ übergeführt wird, könnte Isodiazobenzolkalium durch Harnstoffchlorid in Nitrosomonophenylharnstoff umgewandelt werden.

¹ Berl. Ber., 27, 522.

² Liebig's Annalen, 138, 316.

³ Journal für prakt. Chemie [2], 59, 285.

⁴ Berl. Ber., 30, 214.



Wegen der Kürze der Zeit wurde diese Synthese noch nicht versucht.

Wie aus der Literatur ersichtlich ist, zeigen nitrosierte Säureanilide ein ganz ähnliches Verhalten gegen Alkalien wie Nitroso-phenylharnstoff, indem durch Kalilauge auch Verseifung bewirkt wird; so geht Nitrosoacetanilid¹ durch genanntes Reagens in Diazobenzolkali über.

Während A. Cantzler² und L. Gattermann bei Anwendung der Sandmeyer'schen Reaktion aus 10 g Anilin nur 2.5 g Phenylisocyanat erhielten, bekamen wir auf dem von uns eingeschlagenen Wege aus 9.5 g Anilin 7 g Phenylisocyanat gegenüber der theoretischen Menge von 12 g.

Die näheren Untersuchungen, ob man in ähnlichen Fällen den Ersatz der Amidogruppe durch die Gruppe NCO so vornehmen könnte, daß man zuerst den Harnstoff herstellt, diesen dann nitrosiert und den Nitrosoharnstoff verseift, sowie weitere Mitteilungen auf diesem Gebiete behalten wir uns noch vor, unter Berücksichtigung der Arbeiten von Hantzsch.³

B. Experimenteller Teil.

1. Phenylisocyanat aus Monophenylharnstoff.

Wie im theoretischen Teile erwähnt wurde, ist zur Darstellung des Phenylisocyanates ein Überschuß an Salzsäure erforderlich und wurden nachfolgende Mengenverhältnisse festgestellt, die eine Ausbeute von 70 % ergaben. In eine Suspension von 6.5 g Monophenylharnstoff in 100 cm³ Salzsäure (1:1) wurde unter kräftigem Rühren bei Wasserkühlung rasch eine konzentrierte Lösung von 10 g Natriumnitrit einlaufen gelassen, wobei die Temperatur nicht über 10° C. steige.

¹ Berl. Ber., 27, 651.

² Berl. Ber., 25, 1086.

³ Liebig's Annalen, 325, 226 ff.

Die Flüssigkeit verfärbt sich bald, von Gelb geht sie in Grün über und beginnt heftig nach Phenylisocyanat zu riechen, welches sich bei ruhigem Stehen in Tropfenform ausscheidet.

Zur Trennung desselben von der wässrigen Flüssigkeit gießt man die Reaktionsmasse durch ein angefeuchtetes Faltenfilter und wäscht das hinterbleibende Phenylisocyanat mit Eiswasser. Nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd wurde es zur Reinigung destilliert, wobei es einen Siedepunkt von 162° C. zeigte. Die Analyse ergab folgende Zahlenwerte:

- I. 0.1318 g Substanz gaben 0.3416 g Kohlensäure und 0.0503 g Wasser.
- II. 0.1548 g Substanz gaben 0.4011 g Kohlensäure und 0.0588 g Wasser.
- III. 0.1896 g Substanz gaben bei 15° C. und 750 mm Barometerstand 19.1 cm^3 Stickstoff.
- IV. 0.2340 g Substanz gaben bei 12° C. und 758 mm Barometerstand 22.9 cm^3 Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$
	I.	II.	III.	IV.	
C	70.68	70.64	—	—	70.59
H	4.25	4.23	—	—	4.20
N	—	—	11.67	11.70	11.77

Durch Kochen mit Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol wurde ein Teil des Phenylisocyanates in Diphenylharnstoff übergeführt, der den richtigen Schmelzpunkt 235° C. zeigte, während man beim Erwärmen mit Pyridin Diphenyldiisocyanat erhält, das nach dem Umkrystallisieren bei 175° C. schmolz.

Die Lösung, von der das Phenylisocyanat abfiltriert worden war, enthält Diazobenzolchlorid. Durch Kuppeln mit β -Naphthol wurde seine Anwesenheit erkannt. Das erhaltene Benzol-Azo- β -Naphthol vom Schmelzpunkt 134° gab bei der Verbrennung folgende Resultate:

- 0.1982 g Substanz gaben 0.5621 g Kohlensäure und 0.0879 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}$ ⁽¹⁾ ⁽²⁾
C	77·34	77·42
H	4·93	4·84

Durch Kochen wurde das gelöste Diazobenzolchlorid in Phenol umgewandelt und dasselbe durch Zusatz von Bromwasser als Tribromphenol abgeschieden, das den Schmelzpunkt 92° C. besitzt.

Die Brombestimmung mit Kalk ergab folgende Zahlen:

0·1502 g Substanz lieferten 0·2554 g Silberbromid.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3\text{OH}$
Br	72·39	72·50

2. Darstellung von Nitrosomonophenylharnstoff.

13·6 g (1 Molekül) fein zerriebener Monophenylharnstoff werden in 500 cm³ Wasser und 14·6 g Salzsäure ($D=1·19$ [entsprechend 1½ Molekülen]) durch kräftiges Rühren unter Eiswasserkühlung fein verteilt und langsam eine Lösung von 6·9 g Natriumnitrit (1 Molekül [98 % Nitritgehalt]) in 60 cm³ Wasser zutropfen gelassen. Anfangs tritt geringer Geruch nach Phenylisocyanat auf und der Monophenylharnstoff verwandelt sich unter Gelbfärbung in den Nitrosoharnstoff.

Um diesen von etwa eingeschlossenem Monophenylharnstoff zu befreien, wird das Reaktionsprodukt abgesaugt, fein zerrieben und kurze Zeit in dem noch freie salpetrige Säure enthaltenden Filtrate durch Rühren verteilt. Man saugt nun den Nitrosoharnstoff neuerdings ab, wäscht mit Eiswasser und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure.

Nach fünfstündigem Trocknen wurde das Nitrosoderivat nach der Angabe von Walther und Wlodkowsky in Äther gelöst, abgekühlt und mit gekühltem Petroläther ausgefällt. Der so erhaltene Nitrosoharnstoff krystallisiert in feinen gelben Nadelchen, die sich nach einiger Zeit bräunen. Er gibt die

Liebermann'sche Reaktion und zeigt ganz das Verhalten, das Walther und Wlodkowsky für ihr Produkt angeben.

Das vom Nitrosoharnstoff resultierende Filtrat enthält Diazobenzolchlorid. Bei der Analyse des Nitrosoharnstoffes erhielten wir nachfolgende Werte:

- I. 0.1973 g Substanz gaben 0.3679 g Kohlensäure und 0.0757 g Wasser.
- II. 0.2118 g Substanz gaben bei 11° C. und 760 mm Barometerstand 45.2 cm³ Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C ₇ H ₇ N ₃ O ₂
C	50.85	—	50.90
H	4.27	—	4.24
N	—	25.71	25.45

3. Bildung von Phenylisocyanat aus Nitrosomonophenylharnstoff.

Verteilt man den aus 13.6 g Monophenylharnstoff erhaltenen Nitrosoharnstoff in 100 cm³ Wasser und läßt man 100 cm³ rauchende Salzsäure ($D = 1.19$) eintropfen, so erhält man Phenylisocyanat, das sich aber in diesem Falle nicht so gut abscheidet wie bei der direkten Darstellung. Die Aufarbeitung war dieselbe, wie sie bei der Darstellung des Phenylisocyanates angegeben wurde.

In der Lösung konnte wieder Diazobenzolchlorid nachgewiesen werden.

4. Untersuchung der Gase, die sich bei der Darstellung des Phenylisocyanates bilden.

Eine vollständige Analyse der bei der direkten Isocyanatbildung auftretenden Gase ergab 6.4 Volumprocente Stickoxyd und 5.8 Volumprocente Kohlensäure. Der Rest wurde mit Sauerstoff gemischt und in bekannter Weise mit Hilfe des elektrischen Funkens verbrannt, wobei er sich als reiner Stickstoff erwies.

Stellt man Phenylisocyanat aus Nitrosoharnstoff her, so ist das auftretende Gas frei von Stickstoffoxyd und besteht nur aus 4·6 Volumprozenten Kohlensäure und 95·4 Volumprozenten Stickstoff. Das im ersten Falle auftretende Stickoxyd rührt von dem großen Überschuß an Säure und Nitrit her.

5. Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Nitrosomonophenylharnstoff.

Der möglichst getrocknete Nitrosomonophenylharnstoff wurde mit der eben hinreichenden Menge absoluten Alkohols in Lösung gebracht, diese auf 0° C. abgekühlt und unter Rühren eine Lösung von Ätzkali in absolutem Alkohol tropfenweise zugefügt, wobei die Temperatur stets unter + 2° gehalten wurde.

Als die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagierte, wurde mit dem Zufügen von Kali aufgehört und fortgerührt, bis die Temperatur auf + 10° stieg, wobei die Flüssigkeit einen eigentümlichen, an Phenylcarbylamin erinnernden Geruch annahm.

Es schied sich ein weißer krystallinischer Niederschlag von Kaliumcyanat ab, welcher mit Alkohol und Äther gewaschen und in Wasser gelöst wurde. Diese Solution wurde mit Silbernitrat versetzt und das abgeschiedene cyansaure Silber erst mit verdünnter Essigsäure und dann mit Wasser gewaschen.

Die ausgeführte Silberbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·4574 g Substanz gaben beim Glühen 0·3286 g Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für AgNCO
Ag	71·85	71·94

Fügt man zu der Lösung, von der das Kaliumcyanat abfiltriert wurde, Salzsäure, so fällt Kaliumchlorid heraus und die Lösung kuppelt nun sowohl mit »R-Salz« als auch mit β -Naphthol in alkalischer Lösung, enthält somit Diazobenzolchlorid, während vor dem Ansäuern keine Farbstoffbildung durch Kuppelung erzielt werden konnte, da, wie im theoretischen

Teile erwähnt wurde, Isodiazobenzolkalium statt Diazobenzolkalium enthalten ist. Ein ebenso mit Kaliumäthylat durchgeführter Versuch ergab dasselbe Resultat.

In Kürze zusammengefaßt ergeben sich aus vorliegender Arbeit folgende Resultate:

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Monophenylharnstoff bei Gegenwart von viel Salzsäure erhält man Phenylisocyanat, das an seinen Eigenschaften und Derivaten erkannt wurde.

Vermeidet man den Überschuß an Salzsäure, so erfolgt Nitrosierung des Monophenylharnstoffes und es resultiert Nitrosomonophenylharnstoff. Die Bildung von Phenylisocyanat erklärt sich durch Einwirkung von Isocyansäure auf Diazobenzolchlorid.

Nitrosophenylharnstoff wird durch Salzsäure in Diazobenzolchlorid und Carbaminsäure gespalten, welche sich unter Austritt von Wasser in Cyansäure zersetzt.

Alkoholische Kalilauge sowie Kaliumäthylat wirken ebenfalls spaltend auf den Nitrosomonophenylharnstoff ein, wobei Kaliumisocyanat und Nitrosaminkalium gebildet werden.

Zum Schlusse sei uns noch gestattet, Herrn Prof. Dr. M. Bamberger sowie Herrn Dr. F. Böck für ihre Anregungen und Ratschläge unseren Dank auszusprechen.
