

Ganz in derselben Weise ist ersichtlich, dass zur Bildung des Metaphenyldiamins drei verschiedene isomere Dinitrobenzoesäuren Veranlassung geben können, nämlich die den Figuren 3, 4 und 5 entsprechenden, und in Wirklichkeit ist es auch von Wurster und Ambühl¹⁾ und von mir²⁾, aus diesen Säuren erhalten werden.

Was schliesslich noch das Paraphenyldiamin betrifft, so ist dessen Entstehung nur aus einer einzigen, nämlich der mit 6 bezeichneten Dinitrobenzoesäure denkbar, woraus es auch, wie aus dem Obigen ersichtlich ist, in der That entsteht.

Dass die hier mitgetheilten Betrachtungen auch darüber keinen Zweifel mehr bestehen lassen, dassin dem gewöhnlichen Dinitrobenzol die Nitrogruppen die Metastellung (1. 3) einnehmen, ist von selbst verständlich.

356. Eug. Sell und G. Zierold: Ueber Isocyanphenylchlorid.

(Erste Mittheilung.)

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXI.)

Während Chlor auf reines Phenylsenföl so stark einwirkt, dass ein genaues Studium der Reactionsphasen sehr erschwert wird, lässt sich letzteres erreichen, wenn man das Element mit einer verdünnten Lösung des Phenylsenföls in Berührung bringt. Anfangs wählten wir als Verdünnungsmittel absoluten Aether, fanden aber sehr bald, dass die gleichzeitig entstehenden Chlorsubstitutionsproducte desselben zu secundären Reactionen Veranlassung gaben, welche den Vorgang verdunkelten, und wir ersetzten daher den Aether zunächst durch vierfach Chlorkohlenstoff, dann durch das ebenso dienliche und leichter zu beschaffende Chloroform.

Durch eine Lösung von Phenylsenföl in dem gleichen Volum Chloroform leiteten wir während 7—10 Stunden einen langsamen Chlorstrom. Das Gas wurde völlig absorbirt, während die Lösung eine dunkelbraune Farbe annahm; gleichzeitig erwärmte sie sich und wurde deshalb durch Einsenken in kaltes Wasser gekühlt. Während längerer Zeit wurde keine Entwicklung von Chlorwasserstoff beobachtet, während dieses Gas gegen Ende der Operation, wenn auch nicht in reichlicher Menge, bemerkt werden konnte.

Wir liessen die Einwirkung des Chlors so lange fort dauern, bis die über der Flüssigkeit stehende Luftschicht gelb erschien. Das Product wurde zunächst zur Entfernung des Chloroforms und des gebildeten Chlorschwefels im Wasserbade, dann vorsichtig auf einem

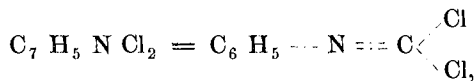
¹⁾ Diese Ber. VII, 148 und VII, 213.

²⁾ Vgl. oben.

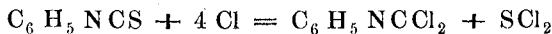
Drahtnetze im Wasserstoffstrom abdestillirt, wobei der bei weitem grösste Theil bei einer zwischen 195 und 215° liegenden Temperatur übergang, während in der Retorte eine harzige, von der theilweisen Zersetzung des Products herrührende Masse zurückblieb.

Eine öfter wiederholte Fractionirung ergab eine schwere, bei 211—212° constant siedende Flüssigkeit von stechendem, äusserst unangenehmem, die Schleimhäute des Schlundes, der Nase und der Augen heftig reizenden Geruch, die eine gelbliche Farbe hatte.

Die mit dieser Substanz ausgeführten Analysen, sowohl die Kohlenstoff- und Wasserstoff- als die Chlorbestimmung führen auf die Formel



so dass man die Entstehung dieses Körpers aus dem Phenylsenföf durch die Gleichung



ausdrücken kann.

Das Chlor entzieht also zur Bildung dieses Körpers, für den wir den Namen Isocyanphenylchlorid vorschlagen, dem Phenylsenföf den Schwefel unter Bildung von Chlorschwefel, indem an die Stelle des Schwefelatoms zwei Chloratome treten.

Das Isocyanphenylchlorid zeigt sich in Berührung mit andern Körpern in hohem Grade reactionsfähig.

Schon einfaches Zusammenbringen desselben mit Eisessig, Anilin, Alkohol, Silberoxyd u. s. w. genügt, um die heftigste Einwirkung hervorzubringen.

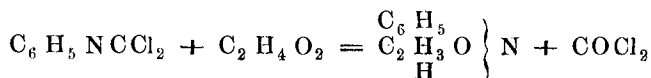
Es möge uns im Folgenden gestattet sein, auf die Art der Reaction in den einzelnen Fällen näher einzugehen.

Isocyanphenylchlorid und Eisessig.

Schon beim Vermischen von Eisessig und Isocyanphenylchlorid zerlegt sich letzteres unter starker Entwicklung von Wärme; es entweicht Salzsäure und ein anderes Gas, das sich leicht als Kohlensäure erkennen liess.

Nachdem die Reaction schliesslich noch durch Erhitzen zu Ende geführt worden war, wurde der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt und lieferte weisse, glänzende, bei 111—112° schmelzende Blättchen von Acetanilid.

Wir waren anfangs der Ansicht, dass sich neben dem Acetanilid Phosgenas nach der Gleichung



bilde, und dass Salzsäure und Kohlensäure secundäre Zersetzungsproducte des Phosgengases mit kleinen Mengen Wassers in der Essigsäure seien; auch suchten wir für diese Ansicht eine Bestätigung zu gewinnen, in dem wir das vermeintliche Phosgas in Anilin einleiteten, um letzteres in Diphenylharnstoff zu verwandeln.

Diese Versuche zeigten aber, dass sich bei der Einwirkung der flüchtigen Reactionsproducte auf Anilin nicht Diphenylharnstoff, sondern Acetanilid bilde. Es musste also Acetylchlorid unter diesen Producten vorhanden sein.

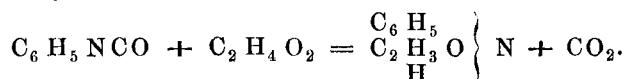
Der Nachweis des Auftretens der letzteren Substanz gelang uns auch, indem wir Isocyanphenylchlorid in einem mit Kühler verbundenen Kölbchen auf Eisessig einwirken liessen. Die in der Vorlage aufgefangene Flüssigkeit hatte in der That die Eigenschaften des Acetylchlorids und wurde zum Ueberfluss noch durch Behandeln mit Alkohol in Essigäther übergeführt.

Die Einwirkung des Isocyanphenylchlorids erfolgt demnach in zwei Phasen:

Zunächst liefert 1 Mol. Isocyanphenylchlorid mit 1 Mol. Essigsäure Salzsäure, Chloracetyl und Phenylcyanat:

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{NCCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_3\text{OCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NCO},$$

Salzsäure und Acetylchlorid gehen über, während sich das Phenylcyanat mit einem zweiten Mol. Essigsäure zu Kohlensäure und Acetanilid umlagert:



Isocyanphenylchlorid und Silberoxyd.

Bringt man scharf getrocknetes Silberoxyd mit Isocyanphenylchlorid zusammen, so tritt eine Reaction ein, die so heftig ist, dass ein Theil der Masse verkohlt. Hierbei macht sich augenblicklich der stechende Geruch des Phenylcyanats bemerklich:



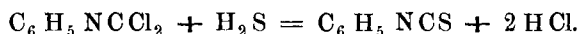
Zur Bestätigung wurde das vom Silberoxyd abdestillirte Product mit Ammoniak und Anilin zusammengebracht, wodurch augenblicklich der entsprechende Mono- resp. Diphenylharnstoff mit allen Eigenschaften, die diese Körper auszeichnen, gebildet wurde.

Isocyanphenylchlorid und Schwefelwasserstoff.

Da durch Einwirkung von Chlor auf Phenylsenföl an die Stelle von einem Schwefel- zwei Chloratome treten, lag der Gedanke nahe zu versuchen, ob es umgekehrt möglich sei, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Isocyanphenylchlorid wieder zum Phenylsenföl

zurückzukehren. Der Versuch hat unsere Voraussetzung vollständig bestätigt.

Leitet man Schwefelwasserstoff durch Isocyanphenylchlorid, so bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ Phenylsenföf zurück:



Damit schien zugleich auch ein Weg angedeutet, durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf Isocyanphenylchlorid zu einem Senföf zu gelangen, das an Stelle von Schwefel Selen enthalte. Ein von uns in diesem Sinne angestellter Versuch ergab aber bis jetzt nur negative Resultate.

Isocyanphenylchlorid und Anilin.

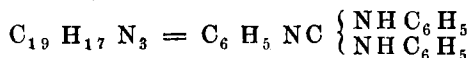
Bringt man Isocyanphenylchlorid und Anilin zusammen und erwärmt nur einen Augenblick, so hat eine äusserst heftige Einwirkung statt, indem die ganze Masse zu einem gelbbraunen Harze erstarrt.

Letzteres wurde aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt und lieferte kleine weisse Krystallblättchen.

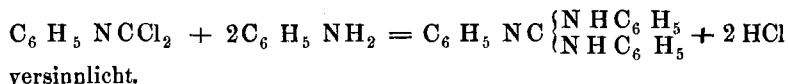
Dieselben bilden das chlorwasserstoffsäure Salz einer Base, die aus der Lösung durch Ammoniak in Freiheit gesetzt, als weisse harzige Masse erschien.

Da sich der Reinigung der freien Base grosse Schwierigkeiten in den Weg stellten, mussten wir von einer Analyse derselben absehen und uns mit derjenigen des aus Alkohol und Salzsäure durch Umkrystallisation gereinigten chlorwasserstoffsäuren Salzes begnügen.

Kohlenstoff- und Wasserstoff- sowie Chlorbestimmung führten für die Base zu der Formel



und wird ihre Entstehung alsdann durch die Gleichung



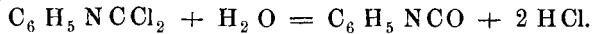
Aus der Formel wird ersichtlich, dass wir es hier mit einem Isomeren des Triphenylguanidins zu thun haben. Das salzsaure Salz schmilzt bei 207° und hält, bei 100° getrocknet ein halbes Mol. Wasser zurück, das es bei 120° verliert.

Isocyanphenylchlorid und Wasser.

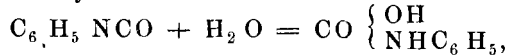
Während Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ohne bemerkenswerthe Einwirkung auf Isocyanphenylchlorid ist, bildet sich bei der Digestion beider Körper im zugeschmolzenen Rohr bei 100° eine weisse Krystallmasse, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, die

charakteristischen langen Nadeln des Diphenylharnstoffs liefert, dessen Identität durch die Analyse festgestellt wurde.

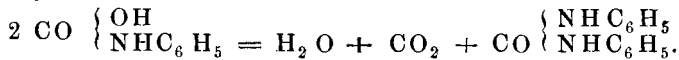
Die Reaction geht offenbar hier in zwei Phasen vor sich. Zunächst entsteht aus Isocyanphenylchlorid und Wasser Salzsäure und Phenylcyanat:



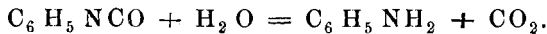
Letzteres fixirt weiter ein Mol. Wasser unter vorübergehender Bildung von Phenylcarbaminsäure:



welche sich dann unter Austritt von Kohlensäure und Wasser in Diphenylharnstoff umsetzt:



In der Mutterlauge fanden sich nicht unbeträchtliche Mengen von salzsaurem Anilin, die von der Einwirkung eines anderen Theils des Phenylcyanats auf Wasser herrührten

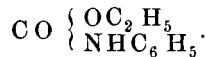


Isocyanphenylchlorid und Alkohol.

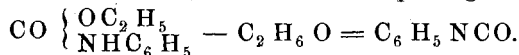
Alkohol wirkt auf Isocyanphenylchlorid mit solcher Heftigkeit ein, dass man die Reaction nur mit Schwierigkeit zu mässigen im Stande ist.

Es entweicht Salzsäure und ein Gas, welches mit grün gesäumter Flamme brennend, sich als Chloräthyl herausstellte.

Das Hauptproduct der Reaction ist das Urethan der Phenylreihe:

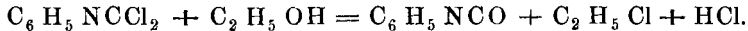


Zur Bestätigung wurde das Urethan mit Phosphorsäureanhydrid destillirt und lieferte hierbei, unter Alkoholabspaltung, Phenylcyanat:

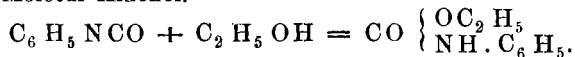


Das Phenylcyanat wurde durch Ammoniak und Anilin in die entsprechenden Harnstoffe umgewandelt.

Die Erklärung der Bildungsweise des erwähnten Körpers möchte folgende sein. Alkohol und Isocyanphenylchlorid liefern zunächst Chloräthyl, Salzsäure und Phenylcyanat.



Das Phenylcyanat fixirt zur Bildung des Urethans dann ein zweites Molecul Alkohol.



Bis zu diesem Punkte ist die Einwirkung des Alkohols auf das Isocyanphenylchlorid durchaus derjenigen des Wassers auf denselben Körper analog. Während aber beim Alkohol die Reaction hier unter Bildung des beständigen Urethans der Phenylreihe aufhört, geht sie

beim Wasser noch einen Schritt weiter, indem die nicht stabile Phenylcarbaminsäure eine weitere Umsetzung in Diphenylharnstoff, Wasser und Kohlensäure erleidet.

Ein mit Methylalkohol angestellter Versuch ergab Resultate die mit dem Aethylalkohol ausgeführten vollkommen analog waren.

Auch das Verhalten des Isocyanphenyls gegen Ammoniak haben wir in das Bereich unserer Untersuchung gezogen.

Digerirt man Isocyanphenylchlorid mit wässerigem Ammoniak, so erstarrt die Masse erst nach längerer Zeit zu einem indifferenten Harz, das, in heissem Alkohol gelöst, durch Wasser wieder ausgefällt werden kann.

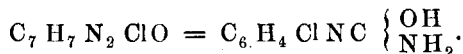
Die Analyse dieses Körpers hat bis jetzt keine befriedigenden Resultate gegeben.

Die beschriebenen Versuche wurden mit einem Isocyanphenylchlorid ausgeführt, das durch wiederholte Destillation gereinigt worden war.

Als wir eine neue Probe, in der nur der Chlorschwefel und das Chloroform entfernt waren, mit wässerigem Ammoniak digerirten, bemerkten wir ebenfalls das Auftreten des harzigen Körpers, der in allen Eigenschaften mit denen des aus reinem Isocyanphenylchlorid erhaltenen übereinstimmte.

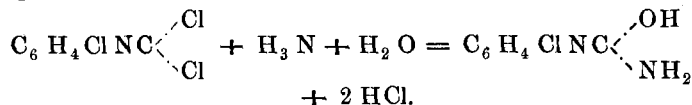
Dagegen setzten sich nach dem Erhalten der das Harz umgebenden Flüssigkeit schöne weisse Krystallblättchen ab, die mit Leichtigkeit rein dargestellt werden konnten.

Die nach allen Seiten sorgfältig ausgeführte Analyse ergab die Formel:

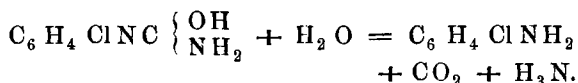


Also Isocyanphenylchlorid in dem an die Stelle von einem Chlor die OH-Gruppe, an die Stelle des andern die NH₂-Gruppe getreten ist, während andererseits ein Wasserstoff des Phenylkerns durch Chlor ersetzt ist.

Die Entstehung dieses Körpers lässt sich nur unter der Annahme der Einwirkung von Wasser und Ammoniak auf ein gechlortes Isocyanphenylchlorid erklären:



Eine willkommene Bestätigung unserer Ansicht fanden wir in der Thatsache, dass der beschriebene Körper bei der Destillation mit festem Kaliumhydrat Chloranilin lieferte, dessen Identität nach allen Seiten hin festgestellt wurde.



Die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche geben ein Bild von der Einwirkung des Chlors auf Phenylsenföf.

Lässt man beide Körper in der Kälte auf einander wirken, so bemächtigt sich das Chlor des Schwefels, indem ein Körper entsteht, den man als Phenylsenföf bezüglich Phenylcyanat auffassen kann, in welchem an die Stelle von 1 At. Schwefel bez. 1 At. Sauerstoff 2 At. Chlor getreten sind, ein Körper dessen eminente Reactionsfähigkeit sich schon beim Anblick seiner Formel erklärt.

Dabei bleibt aber die Einwirkung nicht stehen, denn das Auftreten von Chlorwasserstoff sowie die Untersuchung des zuletzt beschriebenen Körpers zeigen, dass sich die Einwirkung des Chlors auch auf den Phenylkern erstrecken kann, und möchte es nicht unwahrscheinlich sein, dass unter günstigen Bedingungen, z. B. durch Einwirkung von Chlor auf Isocyanphenylchlorid in der Wärme schliesslich ein ganz wasserstoffreies Product darzustellen sein möchte.

Wir sind mit dahin zielenden Versuchen beschäftigt, ebenso wie wir das Verhalten des Broms und Jods gegen Phenylsenföf zu untersuchen beabsichtigen.

Wir behalten uns im Allgemeinen die weitere Untersuchung des Isocyanphenylchlorids vor.

357. A. Brückner: Ueber einige Nitroderivate des Sulfo-carbanilids.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXII.)

Die Darstellung des von mir bereits früher¹⁾ beschriebenen Dinitrosulfo-carbanilids kann sehr beschleunigt werden, wenn man nach der Methode von Merz und Weith, ein Mol. Kaliumhydroxyd auf ein Mol. Nitranilin in der alkoholischen Lösung von Nitranilin (aus Dinitrobenzol) und Schwefelkohlenstoff hinzusetzt. Es ist dabei nur darauf zu achten, dass der Schwefelkohlenstoff stets im Ueberschuss vorhanden sei, da sonst das Alkali eine zersetzende Wirkung auszuüben scheint. Nach beendeter Reaction wird der überschüssige Schwefelkohlenstoff verdampft und die alkoholische Lösung in salzsäurehaltiges Wasser gegossen, wobei sich der Körper, gemengt mit Schwefel, als gelbes Pulver abscheidet. Nach einigen Krystallisationen aus Alkohol erhält man ihn rein.

Mit Salzsäure digerirt, spaltet er sich leicht in Nitranilin und in einen braunen, harzartigen Körper, der das schon lange gesuchte Ni-

¹⁾ Diese Ber. VI, 1103.