

299. B. Kühn: Ueber die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Amidverbindungen. II.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXXXIII.]

(Eingegangen am 27. Mai.)

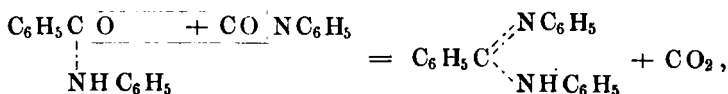
Meiner früheren Mittheilung über die Einwirkung von Carbanil auf Amidverbindungen ¹⁾ füge ich in kurzem einige andere Resultate der damals in Aussicht gestellten Untersuchungen hinzu.

Während die Amide einwerthiger Säuren unter gewöhnlichem Druck mit Carbanil durchweg Additionsproducte zu bilden scheinen (die einzige Ausnahme von den zur Reaction herangezogenen Amidn machte Formamid, welches sich weder in der Kälte, noch in der Wärme an Phenylcyanat anlagern liess), so hat von den gemischten Säureamiden bis jetzt nur Acetanilid ein Additionsproduct geliefert (siehe Seite 2882 des vorigen Jahrganges): Benzanilid, Formanilid und Benznaphtalid dagegen wirken nur unter erhöhtem Druck auf Carbanil, und zwar folgendermaassen ein:

Werden gleiche Moleküle Benzanilid und Phenylcyanat im Einschussrohr 4 Stunden auf eine Temperatur von 180—200° erhitzt, so resultirt eine geruchlose, krystallinische Masse, welche sich fast ganz in Alkohol löst. Aus der Lösung scheidet sich auf Wasserzusatz ein Körper ab, welcher, zwei bis drei Mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, den constanten Schmelzpunkt 145—146° zeigt, schöne weisse Nadeln bildet und basische Eigenschaften besitzt. Die bei der Analyse erhaltenen Werthe weisen auf die Formel C₁₉H₁₆N₂.

	Berechnet	Gefunden			
	für C ₁₉ H ₁₆ N ₂	I.	II.	III.	IV.
C	83.82	85.17	83.57	83.93	— pCt.
H	5.89	6.4	6.09	6.23	— „
N	10.29	—	—	—	10.13 „

Die Entstehung dieses Körpers lässt sich durch die Gleichung geben:



d. h. es liegt symmetrisches Benzenyldiphenylamidin vor, für welches Döbner ²⁾, der dasselbe aus Anilin und Benzotrchlorid gewonnen hat, den Schmelzpunkt 144° angiebt.

In den Röhren ist nach der Digestion so starker Druck von Kohlensäure vorhanden, dass sie beim Oeffnen häufig zersprengt

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2880.

²⁾ Döbner, diese Berichte XV, 233.

werden; es empfiehlt sich daher, dem Reaktionsgemisch zur Fixirung der Kohlensäure Baryumoxyd hinzuzusetzen. Die Ausbeute an Amidin bleibt übrigens weit hinter der theoretischen zurück.

Die Erwartung, dass obige Bildungsweise eines Amidins allgemein gültig sei, hat sich durch Versuche mit anderen gemischten Säureamiden leider nicht bestätigt. So zerfällt Formanilid unter dem Einfluss des Phenylcyanates in Phenylcarbylamin und Wasser, welches letzteres sich in statu nascendi mit Carbanil zu Diphenylharnstoff umsetzt. Bei der Ausführung dieses Versuches wurden äquivalente Mengen gut getrockneten Formanilids und Phenylcyanats im geschlossenen Rohr 3—4 Stunden auf 180° erhitzt; der Rohrinhalt verbreitete widerlichen Isonitrilgeruch, löste sich in Alkohol und lieferte Krystalle von dem Schmelzpunkt 235° und den Eigenschaften des Carbanilids; die Mutterläugen hinterliessen nach dem Verjagen des Alkohols ein zwischen 160—175° unter Zersetzung siedendes Oel, welches durch seinen Geruch hinreichend als Isonitril charakterisirt war. Phenylcarbylamin siedet nach Hofmann's ¹⁾ Angabe bei 167°.

Benznaphtalid liefert, 3—4 Stunden mit Carbanil unter Druck bei einer Temperatur von 180° digerirt, geruchlose, harzige Producte, aus denen sich krystallinische Körper nicht isoliren lassen. Den Schmelzpunkt des nach Ebell's Angabe dargestellten Benznaphtalids habe ich übrigens zu 161—162° gefunden, während Ebell ²⁾ 156° angiebt.

Trocknes Acetanilid, welches sich bei Atmosphärendruck zu Carbanil unter Bildung von Diphenylacetylharnstoff addirt, erleidet, unter erhöhtem Druck mit Phenylcyanat bei 200° digerirt, eine eigenthümliche Reaction; das resultirende Product weist nämlich in grösserer Menge Diphenylharnstoff auf neben einem unschmelzbaren, in der Hitze allmählich verkohlenden, gelbgefärbten Körper, welcher von den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht aufgenommen wird; aus siedendem Nitrobenzol krystallisirt derselbe in mikroskopischen Prismen, deren Analysen indess bis jetzt zu keinen präzisen Resultaten geführt haben. Ob die Bildung des Diphenylharnstoffes durch eine Anilin- oder durch eine Wasserabspaltung aus dem Acetanilid bedingt wird, kann nicht eher festgestellt werden, bevor nicht die Natur des erwähnten gelben Körpers sicher erkannt ist.

Diphenyltoluylendiharnstoff,



Diamine wirken auf Carbanil leicht ein. Eine ätherische Lösung von reinem Toluylendiamin (Schmelzpunkt 99°) wurde mit zwei

¹⁾ Hofmann, diese Berichte X, 1096.

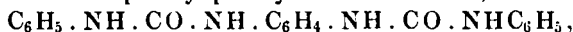
²⁾ Ebell, Ann. Chem. Pharm. 208, 324.

Molekülen Phenylcyanat versetzt. Sofort entstand ein weisser Niederschlag, welcher sich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform unlöslich erwies und aus Eisessig, der ihn spurenweise aufnahm, nicht krystallisirte. Heisses Anilin löste ihn dagegen mit Leichtigkeit; die aus der erkaltenden Lösung abgeschiedenen Nadeln liessen sich nunmehr aus Alkohol umkrystallisiren und zeigten die Eigenschaften des Carbanilids (Schmelzpunkt 233—235°). Offenbar hatte also Anilin unter Abspaltung von Phenylcyanat eine Zersetzung des Körpers bewirkt; derselbe wurde deshalb unkrystallisirt der Analyse unterworfen, nachdem er aus chemisch reinen Agentien von neuem dargestellt, mit heissem Aether sorgfältig ausgewaschen und bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet war. Die erhaltenen Werthe entsprachen der Formel $C_{21}H_{20}N_4O_2 = C_7H_{10}N_2 + 2C_7H_5NO$:

	Ber. für $C_{21}H_{20}N_4O_2$		Gefunden	
C	70	69.64	—	pCt.
H	5.55	5.8	—	»
N	15.55	—	15.23	»

Die Verbindung schmilzt oberhalb 300° und entwickelt bei stärkerem Erhitzen den stechenden Carbanilgeruch, scheint also dabei in ihre Componenten zu zerfallen.

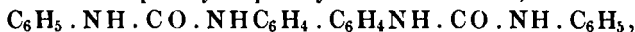
Diphenylphenylendiharnstoff,



wird auf dieselbe Weise aus *m*-Phenylendiamin und Phenylcyanat gewonnen. Auch er ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, hat einen sehr hohen Schmelzpunkt und wird durch Anilin zersetzt. Die Analyse der bei 100° getrockneten, unkrystallinischen Substanz ergab:

	Ber. für $C_{20}H_{18}N_4O_2$		Gefunden	
C	69.36	68.77		pCt.
H	5.2	5.4		»

Diphenyldiphenylendiharnstoff,

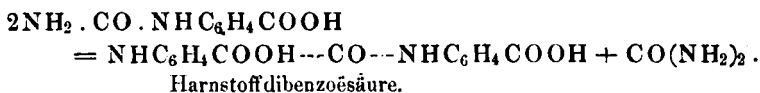


entsteht durch Zusammengiessen einer ätherischen Lösung von einem Mol. Benzidin mit zwei Mol. Phenylcyanat als weisser Niederschlag, welcher nur durch concentrirte Schwefelsäure sowie durch Anilin in Lösung zu bringen ist. Aus der sauren Lösung fällt derselbe auf Wasserzusatz auscheinend amorph aus, während er sich aus Anilin beim Erkalten in concentrisch gruppirten, spitzen Nadeln abscheidet, deren Schmelzpunkt oberhalb 300° liegt. Der Harnstoff scheint durch kochendes Anilin nicht zersetzt zu werden. Die Zahlen, welche die Analyse der bei 100° getrockneten Krystalle lieferte, entsprachen der Formel $C_{26}H_{22}N_4O_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	73.93	73.8 pCt.
H	5.21	5.4 »

Berichtigung.

Die Uramidobenzoëssäure verwandelt sich nicht, wie ich auf S. 2883 des XVII. Bandes dieser Berichte nach älterer Angabe Menschutkin's irrhümlich erwähnte, durch Erhitzen unter Wasserabspaltung in ihr inneres Anhydrid, sondern zerlegt sich, wie Griess angab und Traube ¹⁾ bestätigt fand, im Sinne folgender Gleichung:



300. Adolf Spiegel: Notiz über eine neue Classe von Sulfonsäuren der aromatischen Reihe.

(Eingegangen am 28. Mai 1885.)

Bisulfitverbindungen von Azofarbstoffen.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung des Verhaltens von doppelt schwefeligen Salzen zu Azofarbstoffen konnte ich vor nunmehr zwei Jahren die Beobachtung machen, dass beide sich zu labilen Verbindungen vereinigen, welche im Allgemeinen die leichte Zersetzlichkeit mit anderen längst bekannten Bisulfitverbindungen gemein haben.

Azofarbstoffe, entstanden durch Paarung eines Diazosalzes, sei es mit einem Phenol oder mit einer Base, liefern bei Behandlung mit Bisulfiten in einem den Farbstoff sowohl, als das doppelt schwefelige saure Salz lösenden Medium wasserlösliche Bisulfitverbindungen der betreffenden Azofarbstoffe, einerlei ob sich die ursprünglichen Farbstoffe in Wasser lösen oder nicht. Handelt es sich um einen in Wasser löslichen, sulfonirten Azofarbstoff, so lässt sich die Vereinigung mit Bisulfiten in wässriger Lösung in der Wärme mit grosser Schnelligkeit bewerkstelligen. Ist dagegen der Farbstoff nicht sulfonirt und

¹⁾ Traube, diese Berichte XV, 2122.