

$C_{45}H_{34}O_{10}SSi$ . Ber. S 4.03, Si 3.57.  
Gef. » 4.03, 4.23, » 3.64, 3.59.

Das Nitrat,  $Dibenz_2Si[NO_3]$ . Die absolut-alkoholische Lösung des Chlorids wird mit einer ebensolchen Auflösung der berechneten Menge Silbernitrat versetzt und unter gelindem Erwärmen geschüttelt. Sobald das Chlorsilber sich zusammengeballt hat, wird rasch filtrirt und mit Aether versetzt. Aus Chloroform mit Ligroïn langsam gefällt, gelbe Prismen, die bei langsamem Erhitzen den Schmp.  $215^{\circ}$  zeigen. Löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform. In alkoholischer Lösung zersetzt das Salz sich langsam.

0.1201 g Sbst.: 0.0095 g  $SiO_2$ . — 0.1459 g Sbst.: 2.6 ccm N ( $21.5^{\circ}$ , 719 mm).

$C_{45}H_{33}O_9NSi$ . Ber. N 1.84, Si 3.74.

Gef. » 1.91, » 3.72.

Ein Ueberschuss von Silbernitrat bei der Darstellung führt zu einem Silbernitratdoppelsalz,  $(Dibenz_2SiNO_3)_2 \cdot AgNO_3$ . Dasselbe bildet, aus Chloroform mit Ligroïn gefällt, silberweisse, glänzende Nadeln, die sich bei  $180-181^{\circ}$  stürmisch zersetzen. Sie sind unlöslich in Aether, Ligroïn etc., leicht löslich in absolutem Alkohol, Eisessig und Chloroform. Am Licht werden sie schwarz und dürfen ihrer leichten Zersetzlichkeit wegen auch nicht zu lange mit der Mutterlauge in Berührung gelassen werden.

0.1007 g Sbst.: 0.0084 g  $AgCl$ , 0.0070 g  $SiO_2$ . — 0.1424 g Sbst.: 3.2 ccm N ( $22.5^{\circ}$ , 726.5 mm). — 0.2511 g Sbst.: 5.7 ccm N ( $22.5^{\circ}$ , 721 mm).

$C_{90}H_{66}O_{21}N_3Si_2Ag$ . Ber. N 2.49, Si 3.36, Ag 6.39.

Gef. » 2.43, 2.43, » 3.29, » 6.28.

Zürich, Juli 1903.

#### 549. Otto C. Billeter: Ueber die Einwirkung von cyansaurem Silber auf Säurechloride.

##### I. Acetylisocyanat, $CH_3 \cdot CO \cdot N : CO$ .

(Eingegangen am 14. August 1903.)

Die einzigen, auf Isocyanäurederivate von Säureradicalen bezüglichen Literaturangaben betreffen die Untersuchungen von Schützenberger<sup>1)</sup> und Roland Scholl<sup>2)</sup>, welche ein Gemisch von Acetylisocyanat und Acetonitril durch Einwirkung von cyansaurem Silber und Knallquecksilber auf Acetylchlorid erhalten haben. Als Schützenberger das Benzoylisocyanat durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf cyansaures Silber darstellen wollte, erhielt er als einziges Product das Benzonitril. Diesen Versuchen kann man noch die von

<sup>1)</sup> Compt. rend. 54, 145.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 3509 [1890].

Holleman<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Knallquecksilber anfügen. Da Holleman wahrscheinlich nicht zum Benzoylisocyanat zu gelangen dachte, begnügte er sich mit der Beobachtung, dass das Reactionsproduct von Wasser zersetzt wird unter Entstehung von Dibenzoylharnstoff. Es kann jedoch kein Zweifel bestehen, dass sich hier zunächst Isocyanat gebildet hat.

Es war voranzusehen, dass die Isocyanate von Säureradicalen viel reactionsfähiger sein würden als die Isocyan säureester, besonders wenn man die Eigenschaften des annähernd bekannten Acetylisocyanats berücksichtigt. Ich habe deshalb das Studium derselben unternommen und gebe im Folgenden einen Auszug der im Bulletin der naturforschenden Gesellschaft von Neuchâtel veröffentlichten Untersuchung nebst Ergänzungen<sup>2)</sup>.

Da nach den Versuchen von Schützenberger und Scholl auf eine grosse Unbeständigkeit der Isocyan säurederivate der Carbonsäuren zu schliessen war, nahm ich zunächst das Derivat der Benzolsulfonsäure in Angriff, dem ich das Benzoylisocyanat folgen liess, um mich alsdann der aliphatischen Reihe zuzuwenden. Es wurden im Zustand der Reinheit die folgenden Verbindungen erhalten, deren physikalische Eigenschaften ich sogleich mit vorausschicke.

1.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{CO}$ , Acetylisocyanat. Wasserhelle, dünne, stechend riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht  $D_4^{18} = 1.0892$ . Sdp. bei  $79^{\circ}$  (708 mm), bei  $80 - 80.3^{\circ}$  (737 mm).

2.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{CO}$ , Benzoylisocyanat. Lange, farblose, rhombische Prismen (aus Aether), bei  $25.5 - 26^{\circ}$  zu einer farblosen Flüssigkeit von schwachem, stechendem Geruch schmelzend, die unter 10 mm Druck bei  $88^{\circ}$  und unter 724 mm unzersetzt bei  $202.5 - 204^{\circ}$  siedet.

3.  $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N} : \text{CO}$ , Methylsulfonylisocyanat. Farblose, rhombische Tafeln, bei  $31^{\circ}$  zu einer farblosen, stechend riechenden Flüssigkeit schmelzend. Siedepunkt unter 12 mm Druck bei  $73.5 - 75^{\circ}$ .

4.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N} : \text{CO}$ , Benzolsulfonylisocyanat. Farblose Flüssigkeit, die bei  $-22^{\circ}$  nicht erstarrt, vom spec. Gewicht 1.369 bei  $19^{\circ}$ . Siedepunkt unter 9 mm Druck bei  $129^{\circ}$ .

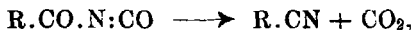
Diese vier Körper sind gegen Feuchtigkeit äusserst empfindlich und reagieren mit grosser Heftigkeit auf Wasser und Alkohol.

Diese Cyansäurederivate wurden sämmtlich durch Einwirkung von cyansaurem Silber auf die Säurechloride dargestellt. Die Reaction ist indessen keine glatte und führt zur Bildung mannigfacher Nebenproducte, die zum grössten Theil noch nicht untersucht werden konnten. Die Reaction verläuft ganz verschieden mit den Chloriden

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2998 [1890].

<sup>2)</sup> Bulletin de la Soc. Neuchât. des Sciences naturelles 29, 167. Dissertation, Genf 1902.

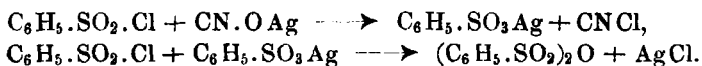
der Carbonsäuren und mit den Sulfochloriden, indem die Ersteren als Nebenproducte hauptsächlich Nitrile geben (Schützenberger und Scholl), während die Letzteren die Bildung der Anhydride der Sulfo-säuren sowie von stechend riechenden Gasen veranlassen. Nitrile entstehen durch Zersetzung der Gruppe  $\text{.CO.N:CO}$  unter Abspaltung von Kohlensäure:



und ihre Bildung ist daher den Chloriden der Carbonsäuren eigenthümlich. Die Entstehung der Anhydride im Gegentheil findet in den beiden Gruppen statt, aber bei den Ersteren nur in untergeordneter Weise, während bei den Sulfochloriden die Anhydride sich in grösserer Menge bilden als die Cyanate selbst.

Die Nitrilzersetzung kann gänzlich vermieden werden, wenn man mit der Vorsicht arbeitet, dass das cyansaure Silber in die Chloride langsam und portionenweise eingetragen wird, denn die Chloride der Carbonsäuren wirken schon in der Kälte auf cyansaures Silber unter starker Wärmeentwicklung ein. Es ist auch erforderlich, beide Körper nicht in theoretischer Menge zu mischen, sonst erhält man feste Massen, aus denen die Cyanate nicht ohne Ueberhitzen abdestillirt werden können. Man arbeitet am besten so, dass man zu den Chloriden ein Drittel oder die Hälfte der theoretischen Menge von Silbercyanat zuzügt, das Reactionsproduct destillirt, dem Destillat ein zweites Drittel zusetzt u. s. w., sodass man immer Gemische hat, in denen der flüssige Antheil überwiegt.

Die secundären Umsetzungen der Sulfochloride können nicht in ähnlicher Weise vermieden werden. Die Sulfochloride reagiren auf cyansaures Silber erst gegen  $120-140^0$ , dann aber so energisch, dass es unmöglich ist, eine Zersetzung zu vermeiden. Die Entstehung der Anhydride dürfte der vorherigen Bildung von methyl- oder benzol-sulfonsaurem Silber zuzuschreiben sein und sich durch folgende Reactionsgleichungen erklären:



Die Isocyanate von Säureradicalen sind in den gewöhnlichen, indifferenten Lösungsmitteln leicht löslich und besitzen das einfache Molekulargewicht. Bisher konnte nur beim Benzoylcyanat eine eintretende Polymerisirung wahrgenommen werden. Sie besitzen die zu erwartenden chemischen Eigenschaften. Sie sind gegen Wasser, Alkohol, Hydroxyl- und Amido-Gruppen viel reaktionsfähiger als die Alkylisocyanate und reagiren mit den meisten Hydroxyl- und Amido-Körpern unter starker Wärmeentwicklung. Besonders das Acetyl- und das Benzoyl-Isocyanat können durch ihre Reactionsfähigkeit und die

Leichtigkeit, mit welcher man sie darstellen kann, einen guten Ersatz für das Phenylcyanat bilden.

### I. Acetylisocyanat, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{N}:\text{CO}$ .

In einen Fractionirkolben, der 60 g Acetylchlorid (1 Mol.) enthält, giebt man portionenweise im Laufe einer halben Stunde und unter guter Kühlung 40 g ( $\frac{1}{3}$  Mol.) cyansaures Silber. Das Product destillirt man in einem Oelbade, dessen Temperatur 105–110 nicht übersteigen darf, und unter peinlicher Vermeidung von Feuchtigkeit. Als Vorlage dient ein zweiter, gut getrockneter, mit  $\text{CaCl}_2$ -Röhren versehener Fractionirkolben. Dem Destillat werden mit der gleichen Vorsicht weitere 40 g cyansaures Silber zugesetzt, man destillirt wieder, wiederholt die Operation ein drittes Mal und rectificirt endlich über einer kleinen Menge (4–5 g) cyansaurem Silber.

Man erhält so 30 g einer Flüssigkeit, die bei einem Versuche unter 737 mm Druck vollständig zwischen 80–80.3° überging. Die Flüssigkeit besitzt die oben angeführten Eigenschaften und ist, wie folgende Analysen zeigen, reines Acetylisocyanat.

0.1756 g Sbst.: 0.2714 g  $\text{CO}_2$ , 0.0639 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1534 g Sbst.: 0.2378 g  $\text{CO}_2$ , 0.0524 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2740 g Sbst.: 40.2 ccm N (12.8°, 720.5 mm). — 0.1916 g Sbst.: 27.8 ccm N (14.4°, 720 mm).

$\text{C}_3\text{H}_3\text{NO}_2$ . Ber. C 42.31, H 3.55, N 16.51.  
Gef. » 42.15, 42.28, » 4.07, 3.81, » 16.82, 16.33.

Acetylisocyanat bleibt nicht lange unverändert. Beim Aufbewahren, selbst in zugeschmolzenen Röhren, verwandelt es sich allmählich unter Gasentwicklung in eine braune, harzige Masse. Acetylisocyanat reagirt mit äusserster Heftigkeit auf Wasser und Alkohol, wie schon R. Scholl<sup>1)</sup> gezeigt hat. Weiter wurden folgende Reactionen angestellt.

1. Acetylisocyanat und Phenol, zu gleichen Mol.-Gew. gemischt, geben unter beträchtlicher Wärmeentwicklung den Acetylcarbaminsäure-phenylester,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_6\text{H}_5$ . Einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol genügt zur Reindarstellung. Seideglänzende, in Alkohol spielend, in kaltem Wasser wenig lösliche Nadelchen. Schmp. 117°. In Natronlauge löslich.

0.3448 g Sbst.: 24.1 ccm N (12.6°, 720 mm).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3$ . Ber. N 7.84. Gef. N 7.94.

2. Acetylisocyanat und Glykol. 4.8 g Cyanat (1 Mol.) wurden tropfenweise und langsam mit 1.8 g ( $\frac{1}{2}$  Mol.) behandelt. Die Reaction ist sehr lebhaft, und unter Zischen fällt sofort ein Krystallbrei nieder,

<sup>1)</sup> loc. cit.

der nach beendeter Reaction mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol auskrystallisirt wird. Haarfeine, weisse, zu Schuppen vereinigte Nadelchen, die in kaltem Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser wenig löslich sind. Schmp. 174°. In Natronlauge löslich. Wie die Analysen zeigen, ist der Körper durch Einwirkung von Cyanat auf die beiden Hydroxylgruppen des Glykols entstanden, und liegt daher der Acetylcarbaminsäure-äthylenester vor.

0.1393 g Sbst.: 0.2115 g CO<sub>2</sub>, 0.0742 g H<sub>2</sub>O. — 0.2082 g Sbst.: 23.1 ccm N (13.4°, 716.7 mm).

(CH<sub>3</sub>.CO.NH.CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Ber. C 41.35, H 5.21, N 12.10.

CH<sub>3</sub>.CO.NH.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.OH. » » 40.79, » 6.18, » 9.55.

Gef. » 41.41, » 5.98, » 12.47.

3. Acetylisocyanat und Brenzcatechin. Brenzcatechin tritt wie das Glykol mit beiden Hydroxylgruppen in Reaction. Es schmilzt in Gegenwart von Cyanat, um beim Erkalten ein erstarrendes Product zu geben, das aus Alkohol umkrystallisirt wird. Feine, weisse Nadelchen, in warmem Alkohol und heissem Wasser leicht löslich, weniger löslich in der Kälte, in Natronlauge löslich und bei 175° schmelzend.

0.2514 g Sbst.: 22.6 ccm N (13.4°, 721 mm).

(CH<sub>3</sub>.CO.NH.CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. Ber. N 10.02.

CH<sub>3</sub>.CO.NH.CO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OH. » » 7.16. Gef. N 10.17.

Der Körper ist demnach der Acetylcarbaminsäure-*o*-Phenyleneester.

4. Acetylisocyanat und Benzamid. In der Kälte wirken die beiden Körper nicht auf einander ein. Man muss gelinde bis zum ruhigen Schmelzen erwärmen. Die erkaltete, feste Masse wird aus Alkohol umkrystallisirt, aus dem man den Acetylbenzoylharnstoff in viereckigen, farblosen, durchsichtigen Tafeln erhält, die bei 187° schmelzen. In heissem Wasser und Alkohol sehr leicht, in kaltem Alkohol ziemlich leicht und in kaltem Wasser wenig löslich.

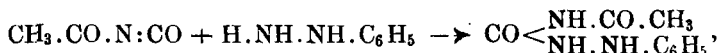
0.2313 g Sbst.: 28.6 ccm N (13.6°, 720 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. N 13.62. Gef. N 13.88.

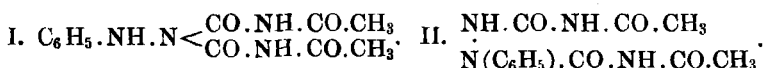
##### 5. Acetylisocyanat und Phenylhydrazin.

Acetylisocyanat reagirt mit grosser Heftigkeit auf Phenylhydrazin; um die Reaction zu mildern, ist es vortheilhafter, die beiden Körper in ätherischer Lösung zusammenzugeben. 2.7 g Cyanat (1 Mol.), in der zehnfachen Menge Aether gelöst, flossen aus einem Tropftrichter langsam in eine ätherische Lösung von 3.7 g (1 Mol.) Phenylhydrazin ein. Es fiel sofort ein weisser Körper aus, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den constanten Schmp.

184° zeigte. Seideglänzende, verfilzte Nadelchen, in warmem Alkohol leicht löslich, weniger in kaltem; in kaltem Wasser unlöslich, in Natronlauge löslich. Obgleich das Acetylisocyanat in das Phenylhydrazin eingetragen wurde, damit ein Ueberschuss an Letzterem die Bildung von Acetylphenylsemicarbazid ermöglichte:



war der Körper nicht das Semicarbazid. Er entstand, wie die Analysen zeigen, aus zwei Molekülen Cyanat und einem Molekül Phenylhydrazin und entspricht einer der beiden folgenden Formeln, zwischen denen die Wahl noch offen bleibt.



0.1077 g Stbst.: 0.2038 g CO<sub>2</sub>, 0.0495 g H<sub>2</sub>O. — 0.1774 g Stbst.: 31.75 ccm N (12.7°, 720 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 51.74, H 5.07, N 20.19.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. » » 55.90, » 5.74, » 21.80.

Gef. » 51.61, » 5.14, » 20.26.

Laboratorium der Akademie Neuchâtel (Schweiz).

## 550. Otto C. Billeter: Ueber die Einwirkung von cyansaurem Silber auf Säurechloride.

### II. Benzoylisocyanat, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·N:CO.

(Eingegangen am 14. August 1903.)

Nach verschiedenen, hier nicht näher zu besprechenden, Versuchen bin ich bei folgendem Verfahren stehen geblieben: In einem Destillirkolben setzt man zu 40 g Benzoylchlorid die Hälfte der theoretischen Menge von cyansaurem Silber (22 g) portionsweise unter Kühlung und unter starkem Umschütteln. Nach beendeter Reaction, die von Kohlensäureentwicklung begleitet ist, destillirt man das Reactionsproduct im Vacuum, indem man als Vorlage wiederum einen Destillirkolben nimmt und die Temperatur des Oelbades nicht über 120° steigen lässt. Zwischen Pumpe und Vorlage ist ein Trockenthurm einzuschalten; auch die Luft, die durch die Capillarröhre in den Destillirkolben eingeführt wird, muss gut getrocknet sein.

Dem Destillat fügt man die zweite Hälfte vom cyansauren Silber hinzu und destillirt nochmals mit derselben Vorsicht. Nach erneutem Destilliren über einer kleinen Menge cyansaurem Silber resultirt fast reines Benzoylisocyanat. Zur vollkommenen Reinigung wird die