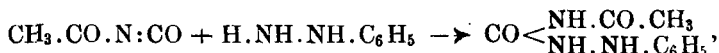
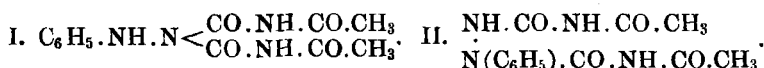


184° zeigte. Seideglänzende, verfilzte Nadelchen, in warmem Alkohol leicht löslich, weniger in kaltem; in kaltem Wasser unlöslich, in Natronlauge löslich. Obgleich das Acetylisocyanat in das Phenylhydrazin eingetragen wurde, damit ein Ueberschuss an Letzterem die Bildung von Acetylphenylsemicarbazid 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 CO₂, 0.0495 g H₂O. — 0.1774 g Stbst.: 31.75 ccm N (12.7°, 720 mm).

C₁₂H₁₄N₄O₄. Ber. C 51.74, H 5.07, N 20.19.

C₉H₁₁N₃O₂. » » 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, C₆H₅·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

Flüssigkeit in Eis zum Erstarren gebracht und nach theilweisem Auftauen das Flüssige abgossen; der geschmolzene Rest wird mit einigen Cubikcentimetern reinen, über Phosphorpentoxyd destillirten Aethers versetzt und von neuem abgekühlt. Die nun sich ausscheidenden Krystalle sind reines Benzoylisocyanat.

Benzoylisocyanat krystallisirt aus der in Eis gekühlten, concentrirten, ätherischen Lösung in prachtvollen, centimeterlangen, farblosen Prismen, die bei 25.5—26° schmelzen und gegen Feuchtigkeit äusserst empfindlich sind. An der Luft bedecken sie sich sofort mit einer Kruste von Benzamid. Das geschmolzene Cyanat bildet eine farblose Flüssigkeit von schwachem, unangenehmem Geruch, die mit Aether und Benzol in jedem Verhältniss mischbar ist. Unter einem Drucke von 10 mm destillirt es bei 88°, und unter dem Drucke von 724 mm ohne Zersetzung bei 202.5—204°. Beim Aufbewahren verwandelt es sich in eine weisse, undurchsichtige, krümelige, durch Wasser zersetzbare Masse und scheint sich somit zu polymerisiren.

0.2926 g Sbst.: 0.7022 g CO₂, 0.0932 g H₂O. — 0.2820 g Sbst.: 0.6724 g CO₂. — 0.3247 g Sbst.: 0.1039 g H₂O. — 0.1384 g Sbst.: 11.8 ccm N (15.9°, 726 mm). — 0.1080 g Sbst.: 9.35 ccm N (16.2°, 726 mm).

C₆H₅NO₂. Ber. C 65.27, H 3.43, N 9.53.

Gef. » 65.43, 65.03, » 3.57, 3.40, » 9.48, 9.65.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol gab folgendes Resultat (9 g. 807, K = 50): 0.239 g Sbst.: 0.819° Erniedrigung.

Ber. M 147.1. Gef. M 148.4.

Folgende Identitätsreactionen wurden ausgeführt.

1. Umwandlung durch Wasser in Benzamid und Dibenzoylharnstoff.

Wasser wandelt das Benzoylisocyanat unter sehr heftiger Reaction in einen festen, weissen Körper um. Warmes Wasser nimmt einen Theil davon auf, welcher beim Erkalten in weissen Täfelchen auskrystallisirt und sich durch den Schmelzpunkt von 127° und alle übrigen Eigenschaften als Benzamid erweist. Der in heissem Wasser wenig lösliche Rückstand krystallisirt aus Eisessig in Nadeln vom Schmp. 208° und ist mit dem synthetischen Dibenzoylharnstoffe identisch. Die Bildung der beiden Körper wird durch folgende Gleichungen erläutert:



Die Bestimmung der entwickelten Kohlensäure in einem Bunsen'schen Apparat ergab, dass 70—75 pCt des Cyanats in Amid verwandelt werden und 25—30 pCt. in Dibenzoylharnstoff.

Dibenzoylharnstoff wurde ausserdem dargestellt durch Zusammenschmelzen von Benzoylisocyanat mit fertigem Benzamid und Umkrystallisiren des Productes aus Eisessig. Dibenzoylharnstoff bildet in Alkohol wenig, in heissem Wasser schwierig und in siedendem Eisessig leicht lösliche Nadeln, die bei 208—209° schmelzen (nach M. Creath¹⁾ 210°, nach Hollemann²⁾ 197°.)

0.2121 g Sbst.: 20.5 ccm N (17°, 722 mm).

$C_{15}H_{12}O_3N_2$. Ber. N 10.47. Gef. N 10.66.

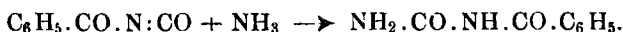
2. Umwandlung durch Alkohol in Benzoylurethan.

Alkohol reagirt mit Benzoylisocyanat unter beträchtlicher Wärmerentwicklung unter Bildung eines festen, weissen Körpers, der in Alkohol spielend löslich ist. Aus verdünntem Alkohol erhält man ihn in Täfelchen, die durch den Schmp. von 110—111° und alle übrigen Eigenschaften sich mit dem schon von Lössner³⁾ beschriebenen Benzoylurethan identisch zeigten.

3. In derselben Weise verwandelt Anilin das Benzoylisocyanat in Phenylbenzoylharnstoff, dessen Schmelzpunkt 210° und übrige Eigenschaften mit denjenigen des schon beschriebenen identisch sind.

4. Umwandlung durch Ammoniak in Benzoylharnstoff.

Benzoylisocyanat wird in reinem Aether gelöst und durch die Lösung ein Strom von gasförmigem, gut getrocknetem Ammoniak durchgeleitet. Es fällt sofort ein weisser Niederschlag aus, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 201° und die Eigenschaften des schon von Zinin beschriebenen Benzoylharnstoffes besitzt.



5. Umwandlung mit Benzolsulfamid in Benzoyl-benzolsulfonyl-harnstoff.

Dieses Harnstoffderivat wird unter den gleichen Bedingungen erhalten wie der Dibenzoylharnstoff, d. h. durch Zusammenschmelzen der Componenten und Umkrystallisiren aus Eisessig. Verfilzte, seideglänzende Nadelchen. In Alkohol wenig löslich, in heissem Wasser schwer und in warmem Eisessig leicht löslich. Schmp. 208°.

0.0804 g Sbst.: 6.8 ccm N (15.6°, 721 mm).

$C_{14}H_{12}O_4N_2S$. Ber. N 9.23. Gef. N 9.47.

6. Umwandlung mit Glykol in Benzoylcarbaminsäure-Aethyllester.

Beim langsamen Eintropfen von Glykol in eine ätherische Lösung von Benzoylisocyanat fällt unter lebhafter Reaction sofort ein Krystall-

¹⁾ Diese Berichte 7, 1739 [1874]. ²⁾ Diese Berichte 23, 3000 [1890].

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 10, 254.

brei aus, der, aus Alkohol umkrystallisirt, den constanten Schmp. 148° zeigt. Kleine, derbe, farblose Krystalle, in heissem Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich. Der Analyse nach ist der Körper Benzoylcarbaminsäure-Aethylol-ester und nicht -Aethylenester. Benzoylisocyanat reagirt demnach, mindestens unter den beobachteten Bedingungen, im Gegensatz zum Acetylisocyanat nur mit einer Hydroxylgruppe.

0.1430 g Sbst.: 0.3003 g CO₂, 0.0695 g H₂O. — 0.2893 g Sbst.: 17.75 ccm N (15.9°, 721.5 mm).

C₆H₅.CO.NH.CO₂.C₂H₄.OH. Ber. C 57.38, H 5.30, N 6.71.

(C₆H₅.CO.NH.CO₂)₂C₂H₄. » » 60.64, » 4.53, » 7.88.

Gef. » 57.31, » 5.44, » 6.87.

Benzoylisocyanat reagirt sehr heftig auf Phenylhydrazin unter Bildung eines bei 196° schmelzenden Körpers, dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist. Nach den Verbrennungsergebnissen ist es jedoch sicherlich nicht das Benzoylphenylsemicarbazid. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Laboratorium der Akademie Neuchatel (Schweiz).

551. Franz Sachs und Wilhelm Wolff: Ueber Triketone. III.

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. August 1903.)

Wir geben im Folgenden die Resultate der weiteren Untersuchung der vor zwei Jahren von F. Sachs und H. Barschall¹⁾ aufgefundenen Triketone. Diese stellen bekanntlich in freiem Zustande rothgelbe Flüssigkeiten dar, die bei der Berührung mit Wasser ein Molekül Wasser aufnehmen und farblose Hydrate, z. B. CH₃.CO.C(OH)₂.CO.CH₃, bilden. Es war bisher nicht gelungen, von dieser Hydratform Salze zu gewinnen, da die Triketone eine überaus grosse Reduktionskraft besitzen und ja schon Kupfersulfat zu Metall reduciren. Wir haben jedoch jetzt wenigstens zwei Salze darstellen können, nachdem eine Reihe von Versuchen kein Resultat ergeben hatte. Die Alkalisalze liessen sich z. B. nicht erhalten, weil bei der Berührung mit Alkali die Triketone in Essigsäure und Formaldehyd, der dann weiter durch Alkali verändert werden kann, zerfallen:



¹⁾ Diese Berichte 34. 3047 [1901].