

Auszug aus dem
Protocoll der Vorstands-Sitzung
 vom 8. Februar 1904.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder: E. Buchner, A. Bannow, S. Gabriel, C. Harries, A. Heinecke, F. Mylius, A. Pinner, R. Pschorr, C. Schotten, W. Will, A. Wohl, sowie der General-Secretär Hr. P. Jacobson und der Verwaltungs-Secretär Hr. R. Stelzner.

Auszug aus No. 30. Der Vorstand nimmt davon Kenntniss, dass der Verlag für Textil-Industrie (Sorau) sich bereit erklärt hat, den Mitgliedern der Deutschen chemischen Gesellschaft für den Bezug der »Zeitschrift für Farben- und Textil-Chemie« einen Vorzugspreis zu bewilligen und zwar den Jahrgang an alle Mitglieder innerhalb des deutsch-österreichischen Postgebiets portofrei für 16 Mk. (statt 22 Mk. 40 Pf.), an die ausländischen Mitglieder portofrei für 17 Mk. (statt 23 Mk. 60 Pf.) zu liefern. Die Bestellungen und Einzahlungen sollen an die Schatzmeisterei der Deutschen chemischen Gesellschaft gerichtet werden.

Der Vorsitzende:
 E. Buchner.

Der Schriftführer:
 W. Will.

Mittheilungen.

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

(Eingegangen am 1. Februar 1904.)

III. Benzolsulfonyl-isocyanat, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N : CO$.

Wie früher¹⁾ gesagt wurde, reagiren die Sulfochloride auf cyansaures Silber unter Bildung von Isocyansäurederivaten. Im Gegensatz zu den Chloriden der Carbonsäuren findet in der Kälte keine Einwirkung statt, das Reactionsgemisch muss auf 120–140° erwärmt werden. Nach mehreren Versuchen wurde das Benzolsulfonyliso-cyanat nach folgendem Verfahren dargestellt.

¹⁾ Diese Berichte 36, 3213 [1903].

In einem starken Literkolben bringt man 200 g Benzolsulfochlorid und 230 g cyansaures Silber und erwärmt das Gemisch im Oelbade unter beständigem Umrühren bis 140°. So lange nicht genau diese Temperatur erreicht ist, findet keine Einwirkung statt. In mehreren Versuchen wurde das Reaktionsgemisch längere Zeit bei 138—139° erhalten, ohne dass eine Einwirkung zu beobachten gewesen wäre, und als dasselbe auf 140° gebracht war, ging die Reaction vor sich.

Wenn die Temperatur auf 140° gestiegen ist, nimmt man den Kolben aus dem Bade heraus und schüttelt ihn energisch. Das Thermometer steigt von selbst, zuerst langsam bis 160° und dann plötzlich — unter Aufschäumen und Entwicklung von weissen, unerträglich riechenden Dämpfen — bis 245°.

Nach beendeter Einwirkung lässt man erkalten, um das halbfeste Product nachher mit Aether zu behandeln. Es ist aber unbedingt nöthig, den anzuwendenden Aether zuvor über Phosphorpentoxyd oder über einer flüssigen Legierung von Kalium und Natrium zu destilliren; denn nur über Natrium destillirter Aether erwies sich für diesen Zweck als ungenügend wasserfrei.

In der ersten Mittheilung habe ich schon betont, dass die Einwirkung der Sulfochloride auf cyansaures Silber die Entstehung von Anhydriden veranlasst, welche sehr leicht von nicht sorgfältig gereinigtem Aether in Aethylester umgewandelt werden. Selbst Spuren von Wasser, wie sie sich in über Natrium destillirtem Aether finden, und die selbst auf einen so wasserempfindlichen Körper wie Benzolsulfonylisocyanat ohne Einwirkung sind, führen schon diese Umwandlung herbei. Man erhält so mit unreinem Aether ein durch fractionirte Destillation nicht zu trennendes Gemisch von Benzolsulfonylisocyanat und benzolsulfo-saurem Aethylester. Zur Isolirung dieses Esters wurde, wie folgt, verfahren:

Das Gemisch von Ester und Cyanat wurde mit Wasser behandelt, das gebildete Benzolsulfamid durch Natronlauge vom Ester getrennt, und der Letztere nach Waschen und Trocknen im Vacuum destillirt, wo er unter einem Drucke von 11 mm vollständig zwischen 152—153° übergang (Sdp. 156° unter 15 mm nach Krafft und Roos).

0.2281 g Sbst.: 0.2791 g SO₄Ba.

C₈H₁₀SO₃. Ber. S 17.2. Gef. S 16.8.

Die Umwandlung von Anhydrid in Ester tritt mit über Phosphorpentoxyd destillirtem Aether nicht ein.

Das Reactionsproduct wird also mit reinem Aether erschöpfend ausgelaugt, und der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt. Es hinterbleibt eine dicke, gelbliche Flüssigkeit, die oft freiwillig schöne, farblose Prismen auskrystallisiren lässt. Die von event. ausgeschiedenen Krystallen abgessene Flüssigkeit wird in einem Fractionirkolben im

Oelbade bei 150° der Destillation im Vacuum unterworfen, so lange noch etwas übergeht. Der erkaltete Destillationsrückstand bildet eine gelbbraune, harte Masse, die neben schmierigen Nebenproducten hauptsächlich aus Benzolsulfonsäureanhydrid besteht. Ich werde darauf in einer späteren Mittheilung zurückkommen.

Die destillirte Flüssigkeit enthält noch etwa 3 pCt. Sulfochlorid, von dem sie durch längeres Erhitzen auf 140° mit cyansaurem Silber und erneutes Destilliren befreit wird.

Man erhält so eine dünne, farblose Flüssigkeit, die reines Benzolsulfonylisocyanat darstellt. 100 g Sulfochlorid 'geben durchschnittlich 35—40 g Cyanat.

0.1750 g Sbst.: 0.2232 g SO₄Ba. — 0.2124 g Sbst.: 0.2675 g SO₄Ba. —
0.3014 g Sbst.: 0.5094 g CO₂, 0.0880 g H₂O. — 0.3053 g Sbst.: 0.5150 g CO₂,
0.0956 g H₂O. — 0.2110 g Sbst.: 13.35 ccm N (15.6°, 725 mm). — 0.2234 g
Sbst.: 14.25 ccm N (17.2°, 726 mm).

C₇H₅O₃NS. Ber. C 45.87, H 2.76, S 17.50, N 7.67.
Gef. » 46.09, 46.01, » 3.13, 3.27, » 17.51, 17.30, » 7.14, 7.17.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol gab folgendes Resultat:

0.4683 g Sbst.: in 9.879 g Benzol. Erniedrigung: 1.213° (k = 50).

Ber. M 183.1. Gef. M 205.8.

Benzolsulfonylisocyanat bildet eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von schwachem, wenig stechendem Geruche, vom spec. Gewichte D₄¹⁹ 1.369, vom Sdp. 129.6° bei 9 mm Druck und 139.4° bei 13.5 mm.

In Benzol, Aether und Chloroform ist sie in jedem Verhältniss mischbar und erstarrt nicht bei —22°. Mit Wasser behandelt, zersetzt es sich heftig unter Entwicklung von Kohlensäure und Krystallabscheidung. Die Krystalle wurden nach Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol durch den bei 151° liegenden Schmelzpunkt und alle übrigen Eigenschaften mit Benzolsulfamid identificirt.

Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es ebenfalls in Benzolsulfamid, welches sich theils als Benzolsulfamidsulfat abscheidet, theils zu Benzolsulfosäure verseift wird.

Wenn gleiche Theile Cyanat und gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure gemischt werden, tritt sofort unter Entwicklung von Kohlensäure eine heftige Reaction ein. Es bildet sich eine gelbliche Flüssigkeit, in welcher ein grauweißer Körper suspendirt ist. Die filtrirte Lösung enthält Benzolsulfosäure, die durch das Baryumsalz identificirt wurde. Der feste Körper wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, woraus er in weissen, schimmernden, unscharf bei 236—239° schmelzenden Täfelchen erhalten wird. In Alkohol ziemlich leicht, in Wasser spielend löslich. Die wässrige Lösung giebt die Reactionen der Schwefelsäure, und eine Schwefelbestimmung zeigte, dass der Körper in der That das schwefelsaure Salz des Benzolsulfamids ist.

0.1678 g Sbst.: 0.3067 g SO₄Ba. — 0.1696 g Sbst.: 0.3112 g SO₄Ba.

C₆H₇O₂NS.SO₄H₂. Ber. S 25.13. Gef. S 25.09, 25.18.

Trockner Chlorwasserstoff ist ohne Wirkung. Jodwasserstoff dagegen wird vom Cyanat leicht verschluckt unter Bildung eines sehr zersetzlichen und gegen Feuchtigkeit sehr empfindlichen Additionsproductes, dem wohl die Formel C₆H₅.SO₂.N:CO, HJ zukommt. Der Körper raucht an der Luft, verliert leicht wieder den Jodwasserstoff beim Erwärmen, ist in Aether und Benzol unlöslich und zersetzt sich mit Wasser in Benzolsulfamid, Kohlensäure und Jodwasserstoffsäure. Die Jodwasserstoffbestimmung einer mit Aether gewaschenen und im Exsiccator rasch getrockneten Probe ergab den annähernden Werth von 38 pCt. (ber. 40.8 pCt.).

Aluminiumchlorid wirkt langsam auf das Cyanat unter Umwandlung in Benzolsulfochlorid und andere noch nicht untersuchte Producte ein. In Gegenwart von Benzol wirkt Aluminiumchlorid¹⁾ wie auf Phenylcyanat, indem es eine Condensation des Cyanats mit Benzol hervorruft, die, entsprechend der Gleichung:



zu Benzoylbenzolsulfamid führt. Zum Theile wird auch in Gegenwart von Benzol das Cyanat in Chlorid übergeführt, welches sich nachträglich mit Benzol, in Gegenwart des überschüssigen Aluminiumchlorids zu Diphenylsulfon condensirt.

In einer Lösung von 2 Theilen Cyanat in der gleichen Menge Benzol setzt man 8 Theile Aluminiumchlorid, erwärmt eine Stunde im Wasserbade mit Rückflusskühler, destillirt das überschüssige Benzol ab und zersetzt den Rückstand mit Wasser. Es scheidet sich ein braunes Oel ab, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt.

Der Krystallbrei wird mit verdünnter Natronlauge ausgezogen und die filtrirte Lösung angesäuert. Es scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, der nach Umkrystallisiren aus Alkohol bei 146° schmilzt (147° nach Wallach²⁾). Eine Schwefelbestimmung, wie alle Eigenschaften des Körpers zeigten, dass in der That das Benzoylbenzolsulfamid vorliegt, welches Wallach durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzolsulfamid dargestellt hatte.

0.1051 g Sbst.: 0.0922 g SO₄Ba. — 0.1411 g Sbst.: 0.1243 g SO₄Ba.

C₁₃H₁₁O₃NS. Ber. S 12.27. Gef. S 12.09, 12.11.

Der in Natronlauge unlösliche Theil krystallisirt aus Alkohol in Täfelchen, die bei 124° schmelzen (127° nach Freund) und die Eigenschaften und Zusammensetzung des Diphenylsulfons besitzen.

0.1900 g Sbst.: 0.2022 g SO₄Ba. — 0.2194 g Sbst.: 0.2136 g SO₄Ba.

C₁₂H₁₀SO₂. Ber. S 14.65. Gef. S 14.66, 14.31.

¹⁾ Leuckardt, diese Berichte 18, 2338 [1885].

²⁾ Ann. d. Chem. 214, 210.

Wie die anderen Isocyanate tritt Benzolsulfonylisocyanat leicht mit Hydroxyl-, Amido- und Imido-Gruppen enthaltenden Körpern in Reaction, um in Abkömmlinge des Harnstoffes und Urethans überzugehen.

1. Einwirkung von Alkohol.

Alkohol wirkt auf das Cyanat unter starker Wärmeentwicklung und Bildung von Benzolsulfonylurethan, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot OC_2H_5$, ein. Nach Abkühlung des flüssigen Productes erhält man eine krystallinische Masse, die, aus Alkohol umkrystallisirt, kleine Täfelchen vom Schmp. 109° bildet. In heissem Alkohol und Aether leicht löslich.

0.2075 g Sbst.: 0.2124 g SO_4Ba . — 0.2290 g Sbst.: 0.2321 g SO_4Ba .

$C_9H_{11}O_4NS$. Ber. S 13.99. Gef. S 14.07, 13.94.

Der Körper besitzt saure Eigenschaften und bildet ein Natriumsalz, welches erhalten wird durch Zufügen der berechneten Menge Natriumäthylat zu seiner alkoholischen Lösung. Es scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus, der in heissem Alkohol schwer und in Wasser spielend löslich ist. Dem Salze kommt wohl die folgende Constitutionsformel zu: $C_2H_5O \cdot CO \cdot N(Na) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$.

Ber. Na 9.18. Gef. Na 9.04, 9.05.

2. Einwirkung von Phenol.

Wenn man dem Cyanat die theoretische Menge Phenol zusetzt, so löst sich das Phenol unter Wärmeentwicklung auf. Nach dem Erkalten erstarrt das Product zu einer weissen, in Aether, Alkohol und heissem Wasser leicht löslichen Masse, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser constant bei 123° schmilzt. Eine Schwefelbestimmung bestätigte, dass der Körper der erwartete, in Natronlauge lösliche Benzolsulfonylcarbaminsäure-phenylester ist:



0.1044 g Sbst.: 0.0889 g SO_4Ba .

$C_{13}H_{11}O_4NS$. Ber. S 11.70. Gef. S 11.57.

3. Einwirkung von Ammoniak.

Benzolsulfonylisocyanat wird in dem 4-fachen Volumen Aether gelöst und durch die Lösung ein Strom von trockenem Ammoniak geleitet. Es fällt sofort ein weisser Brei aus, der in Alkohol, heissem Chloroform und heissem Wasser leicht löslich ist. Der aus verfilzten, haarfeinen, bei 167.4° schmelzenden Nadelchen bestehende Körper ist, wie eine Analyse zeigte, Benzolsulfonylharnstoff,



0.1248 g Sbst.: 15.3 ccm N (16.10, 721.8 mm).

$C_7H_5O_3N_2S$. Ber. N 14.03. Gef. N 13.74.

Primäre und secundäre Amine, sowie Amide wirken ebenfalls leicht auf Benzolsulfonylisocyanat ein. Die im reinen Zustande zu heftig wirkenden Amine werden zweckmässig in ätherischer Lösung verwandt, während die trägeren und meist in Aether schwer löslichen Amide mit dem Cyanat bis zum völligen Schmelzen der Masse erwärmt werden. Auf diese Weise erhielt ich

4. mit Anilin den *N,N'*-Phenyl-benzolsulfonyl-harnstoff,
 $C_6H_5.SO_2.NH.CO.NH.C_6H_5$.

Krystallinisches Pulver, in Aether unlöslich, in Wasser und Chloroform wenig, in Alkohol leicht löslich. Schmp. 158.4° (aus Chloroform).

0.1342 g Sbst.: 0.1114 g SO_4Ba . — 0.1470 g Sbst.: 0.1259 g SO_4Ba .

$C_{13}H_{12}O_3N_2S$. Ber. S 11.61. Gef. S 11.40, 11.76.

5. Mit Aethylanilin den *N,N*-Aethyl-phenyl-*N'*-benzolsulfonyl-harnstoff, $(C_6H_5)(C_2H_5)N.CO.NH.SO_2.C_6H_5$.

Verfilzte, seideglänzende Nadelchen vom Schmp. 123.2°. In Alkohol, Aceton und heissem Wasser leicht löslich, in Aether schwer löslich.

0.1991 g Sbst.: 0.1528 g SO_4Ba .

$C_{15}H_{16}O_3N_2S$. Ber. S 10.55. Gef. S 10.54.

6. Mit Acetamid den *N*-Acetyl-*N'*-benzolsulfonyl-harnstoff,
 $CH_3CO.NH.CO.NH.SO_2.C_6H_5$.

In Alkohol und heissem Wasser leicht lösliche Täfelchen vom Schmp. 155–156°.

0.1714 g Sbst.: 18 ccm N (16°, 716.3 mm).

$C_9H_{10}O_4N_2S$. Ber. N 11.59. Gef. N 11.52.

7. Mit Benzamid den *N*-Benzoyl-*N'*-benzolsulfonyl-harnstoff, $C_6H_5.CO.NH.CO.NH.SO_2.C_6H_5$.

Verfilzte, seideglänzende, feine Nadelchen vom Schmp. 208° (aus Eisessig). Der Körper ist, wie ein directer Versuch zeigte, identisch mit dem auf ähnliche Weise aus Benzoylcyanat und Benzolsulfamid erhaltenen.

8. Mit Benzolsulfamid den *N,N'*-Dibenzolsulfonyl-harnstoff,
 $CO(NH.SO_2.C_6H_5)_2$.

Der Körper krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prächtigen, centimeterlangen, farblosen Prismen, die bei 159° schmelzen. In

Alkohol und Eisessig sehr leicht, in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser wenig löslich. In Natronlauge löslich.

0.1890 g Sbst.: 0.2634 g SO₄Ba. — 0.2749 g Sbst.: 0.3736 g SO₄Ba.
C₁₃H₁₂O₅N₂S₂. Ber. S 18.85. Gef. S 19.15, 18.81.

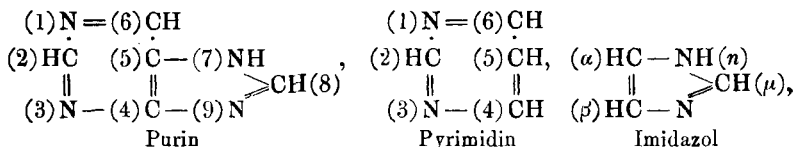
Laboratorium der Akademie Neuchatel (Schweiz).

105. Richard Burian: Diazoaminoverbindungen der Imidazole und der Purinsubstanzen.

[Aus dem physiologischen Institut der Universität Leipzig ¹⁾.]

(Eingegangen am 8. Februar 1904.)

Die Purinsubstanzen leiten sich von einem condensirten Kerne ab, der einen Pyrimidinring in Vereinigung mit einem Imidazolring enthält; demgemäss zeigen die Purinderivate in ihrem reactionellen



Verhalten gleichzeitig Pyrimidin- und Imidazol-Charakter. So ist die »Alloxanreaction«, die sich bei vielen Purinstoffen findet, zweifellos durch die Gegenwart des Pyrimidinringes bedingt. Dagegen dürften andere typische Purinreactionen höchst wahrscheinlich auf den Imidazolring des Purinkernes zu beziehen sein: hierher gehört z. B. die gewöhnlich zur Abscheidung und Bestimmung der Purinsubstanzen benutzte Silberreaction der Letzteren. Während sich nämlich die Silberfällungen der Pyrimidinderivate, gleich den meisten anderen organischen Silberverbindungen, in einem Ammoniaküberschuss leicht lösen, liefern die Imidazolkörper, wie ich hier vorläufig bemerken möchte, mit ammoniakalischer Silberlösung flockige Niederschläge, die selbst in einem erheblichen Ammoniaküberschuss nur sehr wenig löslich sind; die Aehnlichkeit mit der bekannten Purinreaction liegt auf der Hand²⁾.

¹⁾ Abgeschlossen wurde die vorliegende Arbeit im chemischen Laboratorium der zoologischen Station zu Neapel.

²⁾ Wenig löslich in Ammoniak sind die Silberverbindungen des Imidazols, des α, β, μ -Tribrom- und des *n*-Methyl-Imidazols, sowie der μ -Alkylimidazole; so gut wie unlöslich diejenigen der α, β -Imidazoldicarbonsäuren, des α, β -Diphenyl- μ -thioimidazols, des Benzimidazols etc. Einen gründlicheren experimentellen Vergleich der Imidazol- und der Purin-Silberverbindungen habe ich bereits in Angriff genommen.