

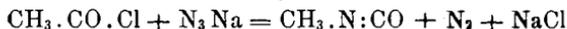


paßt, während in die schräge Tubulatur ein Einleitungsrohr für Kohlensäuregas gefügt ist, nimmt das Gemisch von Säurechlorid, Natriumazid und Lösungsmittel auf; durch die obere Mündung des Schliffstückes wird ein mittelst Quecksilberschluß<sup>1)</sup> abgedichteter Rührer eingesetzt; vom Kühlrohr aus führt die Leitung bei niedrig siedenden Isocyanaten oder niedrig siedendem Lösungsmittel durch U-Röhren in Kältemischung und weiter durch ein T-Rohr, das einerseits mit einem etwa 200 ccm fassenden, mit Kalilauge gefüllten Eudiometerrohr, andererseits mit einem großen, grob kalibrierten, mit Wasser beschickten Druckflaschenpaar verbunden ist. Man verdrängt nun unter Anschluß des Kalilauge-Eudiometers die Luft im Apparat durch Kohlensäure, läßt den Rührer spielen und erwärmt bis zum Eintritt der Stickstoffentwicklung, während der Kohlensäurestrom abgestellt wird; wenn der Stickstoff alles Kohlendioxyd aus dem Apparat verdrängt hat und die Stickstoffentwicklung lebhaft wird, sperrt man das Eudiometer ab und leitet den Gasstrom in das Druckflaschenpaar, welches die Hauptmenge des Stickstoffs aufnimmt; gegen Schluß der Reaktion wird das Gas dann wieder in das Eudiometer geführt und durch Kohlensäure der Stickstoff aus dem Apparat verdrängt.

Mittels dieser verhältnismäßig einfachen Apparatur kann man auch beim Arbeiten mit größeren Substanzmengen Anfang, Verlauf und Ende des Prozesses bequem verfolgen. Die folgenden Versuche habe ich größtenteils in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. O. Eisleb, zum Teil auch mit Hrn. Th. Wachendorff ausgeführt:

#### 1. Methyl-isocyanat, $\text{CH}_3.\text{N}:\text{CO}$ .

14.5 g technisches Natriumazid<sup>2)</sup> (220 M. M.<sup>3)</sup>) in 100 ccm Amyläther<sup>4)</sup> wurden unter Kühlung mit 15.5 g Acetylchlorid (200 M. M.) versetzt. Die Reaktion beginnt beim Erwärmen des Gemisches im Wasserbad auf 60—70°, und wird bald sehr lebhaft, so daß nach kurzer Zeit schon mehrere Liter Stickstoff abgespalten sind. Das Isocyanat destilliert größtenteils durch den Wasserkühler in die mit Kältegemisch gekühlten Vorlagen, ein Prozeß der schließlich durch Ablassen des Kühlwassers und stärkeres Erhitzen des Amyläthers vervollständigt wird. Aufgefangen wurden 4100 ccm Stickstoff, d. i. 86% der Theorie. Die Menge des überdestillierten Isocyanates, welches nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Die Quecksilbersäule muß mehrere cm hoch sein, damit auch bei größeren Druckschwankungen im Apparat der Abschluß noch ein genügender ist; die Quecksilbersäule dient dann gleichzeitig als Manometer.

<sup>2)</sup> Von der Firma L. Raschig, Ludwigshafen bezogen; vergl. R. Stollé und J. Thiele, diese Berichte **41**, 2681, 2811 [1908].

<sup>3)</sup> M. M. = Millimol, vergl. E. Mohr, Anleitung zum zweckmäßigen Rechnen bei chemischen präparativen Arbeiten.

<sup>4)</sup> Vergl. diese Berichte **41**, 1921 [1908].

entstanden war, betrug 10 g; durch mehrmaliges Fraktionieren wurden aus dem Rohprodukt 8 g reines, bei 42–43° siedendes Methylisocyanat gewonnen, die Reste wurden in Methylurethan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , Sdp. 170°, umgewandelt. Daß die Ausbeute etwas weniger als 100% der Theorie beträgt, rührt daher, daß die Ausgangsmaterialien nicht absolut rein sind; es entsteht immer durch die dem Acetylchlorid anhaftende Salzsäure und Essigsäure etwas Stickstoffwasserstoff, der sich in der Vorlage zum Teil mit dem Isocyanat zu vereinigen scheint<sup>1)</sup>.

## 2. Chlormethyl-isocyanat, $\text{ClCH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CO}$ .

14.5 g technisches Natriumazid (220 M. M.) in 100 ccm Amyläther wurden wie oben mit 22.5 g Chloracetylchlorid (200 M. M.) versetzt; die Reaktion wird auch hier schon beim Erwärmen auf 60–70° sehr energisch, so daß nach ganz kurzer Zeit der größte Teil des Stickstoffs abgespalten ist und bei größeren Substanzmengen zeitweilige Mäßigung der Reaktion durch äußere Kühlung empfehlenswert sein dürfte. Die Menge des abgespaltenen Stickstoffs 4.6 l entsprach der Theorie. Beim Fraktionieren der Reaktionsflüssigkeit wurden 12 g Chlormethylisocyanat erhalten, das bei nochmaliger Destillation bei 80–81° siedete; die Nebenfraktionen enthielten noch mehr von diesem Körper, dessen Formel durch eine Chlorbestimmung erhärtet wurde:

0.3700 g Sbst.: 0.1437 g Cl.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{NOCl}$ . Ber. Cl 39.01. Gef. Cl 38.84.

Es dürfte kaum möglich sein, diesen bemerkenswerten Körper, dessen Geruch an Isocyanat, Formaldehyd und Chlorcyan, zugleich erinnert, nach einer der anderen Methoden zur Darstellung von Isocyanaten zu erhalten; seine Umsetzungen werden noch näher untersucht.

Es möge hier bemerkt werden, daß Trichlor-acetylchlorid unter den gleichen Bedingungen wie Monochloracetylchlorid sich mit Natriumazid nur sehr träge umzusetzen scheint; die Stickstoffentwicklung trat hier erst bei höherer Temperatur und längerem Erhitzen ein und blieb unvollständig.

## 3. *n*-Hexyl-isocyanat, $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{N} \cdot \text{CO}$ .

18 g Önanthensäurechlorid (120 M. M.), in 60 ccm Benzol gelöst, wurden mit 8.5 g Stickstoffnatrium (130 M. M.) verrührt; die Umsetzung beginnt schon beim Anwärmen auf 50–60° und geht sehr flott von statten; die abgespaltene Stickstoffmenge war annähernd die theoretische (sie wurde nicht genau gemessen), die Dauer der Reaktion betrug

<sup>1)</sup> Vergl. Hantzsch, Ann. d. Chem. **314**, 339.

etwa 20 Minuten. Die vom Chlornatrium (und unveränderten Stickstoffnatrium) abgesogene Flüssigkeit wurde vom Benzol befreit, und der Rückstand (17 g) gab nach 3-maligem Fraktionieren 10 g reines, bei 163—164° konstant siedendes Hexylisocyanat; die Vorläufe bestanden aus Gemischen von Benzol und Isocyanat; es hinterblieb ein 2.5 g wiegender, hochsiedender, stickstoffhaltiger Rückstand (Trihexylisocyanurat?).

#### 4. *n*-Heptadecyl-isocyanat, C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>.N:CO.

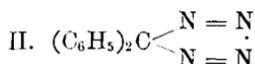
10 g Stearinsäurechlorid (33 M. M.), in 40 ccm Benzol gelöst, wurden mit 3 g Natriumazid (45 M. M.) vermischt; das Gemisch erwärmt sich spontan, bei 50—60° tritt die Stickstoffentwicklung ein; die Menge des abgespaltenen Stickstoffs betrug 810 ccm (90% der Theorie). Das von der Flüssigkeit abgesogene Salz enthielt organische Substanz, auch aus der Benzollösung schied sich beim Stehen noch feste Substanz ab; nach mehrfachem Fraktionieren unter vermindertem Druck wurden schließlich 4 g reines, unter 17 mm Druck bei 208—209° siedendes Heptadecylisocyanat erhalten.

#### 5. Phenyl-isocyanat, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N:CO.

Die Herstellung des Phenylisocyanates aus reinem Benzazid wurde schon beschrieben (l. c.); sie gelingt einfacher auch in dem oben angegebenen Apparat durch Kochen von Benzoylchlorid mit Natriumazid in Benzollösung, die Reaktion verläuft aber etwas träger als bei den oben genannten Säurechloriden.

### B. Die Beckmannsche Umlagerung.

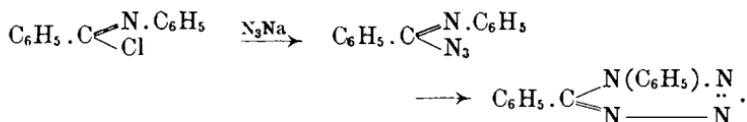
Am Beispiel des Benzophenonchlorids hatte ich gezeigt, daß durch Umsetzung der Ketonchloride mit Azidsalzen Diazide der Ketone entstehen, welche beim Erwärmen in indifferenten Lösungsmitteln ein Mol Stickstoff entwickeln und in Diaryltetrazole übergehen. Es war jedoch noch der endgültige Nachweis zu erbringen, daß das Diphenyl-tetrazol, welches so aus Benzophenonchlorid gewonnen war, der Formel I entsprach und nicht etwa der Formel II, daß also wirklich



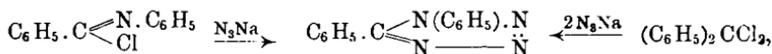
eine der Beckmannschen an die Seite zu stellende Umlagerung vor sich gegangen war.

Dieser Nachweis ist mir in Gemeinschaft mit Hru. Motschmann gelungen durch Synthese jenes *N*,  $\alpha$ -Diphenyltetrazols (I)

aus Benzenyl-phenylimidchlorid und Stickstoffnatrium<sup>1)</sup>:



1. 5 g Benzenylphenylimidchlorid (25 M. M.), in 20 ccm Amylätber gelöst, wurden mit 1.7 g Stickstoffnatrium (25 M. M.) versetzt; es tritt spontane Erwärmung ein. Die Reaktion wird durch kurzes Anwärmen vollendet; die nach dem Erkalten ausgeschiedene, feste Substanz wurde abgesogen, Chlor-natrium mit Wasser gewegewaschen und das Rohprodukt aus Alkohol umkry-stallisiert; die erste Krystallausscheidung betrug 3 g und zeigte die charak-teristische Krystallform und den Schmp. 145° des Diphenyltetrazols, welchen auch eine Mischung mit dem aus Benzophenonchlorid erhaltenen Produkt auf-wies, wodurch also die Identität und die Struktur der auf den beiden Wegen:



gewonnenen Tetrazole erwiesen ist.

Es ist nämlich für die Gewinnung des Diphenyltetrazols aus Benzophenonchlorid nicht nötig, wie in der vorigen Mitteilung ange-geben wurde, das Chlorid mit Stickstoffsilber umzusetzen, sondern man kann auch Natriumazid in Amylätber verwenden.

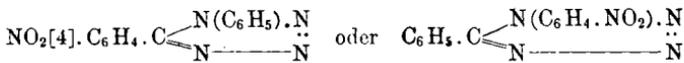
2. 4.8 g Benzophenonchlorid (20 M. M.) in 20 ccm Amylätber wurden mit 2.9 g Natriumazid (44 M. M.) im Kohlensäurestrom auf 140—160° erwärmt bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung; es wurden 415 ccm Stickstoff er-halten, d. i. rund 80% der Theorie; aus der amylätherischen Lösung kry-stallisierten dementsprechend 3.5 g Diphenyltetrazol.

3. Dagegen setzt sich *p*-Nitro-benzophenonchlorid<sup>2)</sup> mit Stickstoff-natrium in Amylätber nur sehr träge um, so daß man hier wieder auf die

<sup>1)</sup> In analoger Weise hat kürzlich M. O. Forster (Journ. Chem. Soc. **95**, 183 [1909]) aus Benzhydroximsäurechlorid und Stickstoffnatrium *N*-Oxy-*C*-phenyl-tetrazol erhalten; zur Zeit der Ausführung unserer Synthese hatten wir von der Forsterschen Abhandlung keine Kenntnis.

<sup>2)</sup> Das *p*-Nitro-benzophenon stellt man bequem aus *p*-Nitrobenzoe-säure (120 M. M.) in einem Kolben dar, indem man das Umsetzungsprodukt dieser Säure mit Phosphorchlorid (120 M. M.) in 200 ccm Benzol löst, mit Aluminiumchlorid (240 M. M. AlCl<sub>3</sub>) versetzt, auf dem Wasserbad erwärmt, nach Vollendung der Reaktion Eis zusetzt und mit Wasserdampf überschüssiges Benzol abtreibt; das rohe Keton wird aus Eisessig umkry-stallisiert; Aus-beute an reinem Keton, Schmp. 138°, 75% der Theorie. Das Keton wird zur Chlorid-darstellung wiederum mit ein Mol Phosphorchlorid bei 140—150° digeriert und das vom Phosphoroxychlorid befreite Produkt aus Petrolätber mit wenig Benzol umkry-stallisiert; das reine *p*-Nitro-benzophenonchlorid, NO<sub>2</sub>[4].C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CCl<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, schmilzt bei 53—54°.

Umsetzung mit Stickstoffsilber angewiesen ist; mit letzterem verläuft die Reaktion ganz analog wie mit Benzophenonchlorid; man erhält eine amyliätherische Lösung des Nitrobenzophenondiazids, die beim Kochen Stickstoff entwickelt und *p*-Nitrophenyl-phenyl-tetrazol, gelbliche, stark glänzende Blättchen, Schmp. 177—178°, liefert; ob diesem Tetrazol die Formel



zukommt, muß noch untersucht werden.

### C. Die Benzilsäure-Umlagerung.

Es wurde früher gezeigt, daß Azibenzil beim Erwärmen in Benzol-lösung auf 60° in Stickstoff und Diphenylketen zerfällt, wobei das Diphenylketen durch Umlagerung des Bruchstückes  $\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} > \text{C} <$  entstanden sein muß.

Für die Beurteilung der Geschwindigkeit dieser Umlagerung scheinen mir die Beobachtungen über die Umsetzung des Azibenzils mit Alkoholen von Belang zu sein, über die ich (in Gemeinschaft mit Hrn. Th. Wachendorf) schon in der ersten Abhandlung eine Anmerkung gemacht habe (l. c. S. 2347).

Es entstehen nämlich hierbei etwa 70 % Diphenylessigester und etwa 30 % Benzoinäther, woraus hervorgeht, daß bei der Temperatur dieser Umsetzungen (40—60°) der Torso  $\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \end{array} > \text{C} <$  nicht augenblicklich, sondern mit meßbarer Geschwindigkeit in Diphenylketen umgelagert wird, so daß ein Teil der Alkohole Zeit findet, sich an die freien Valenzen des Phenylbenzoylmethylens zu addieren, während der größere Teil erst nach der Umlagerung in Diphenylketen die Alkohole unter Bildung der Diphenylessigester aufnimmt.

1. 5.9 g Azibenzil wurden in 30 ccm Methylalkohol gelöst und im Kohlen-säurestrom erwärmt; bei etwa 50° begann die Stickstoffentwicklung, die 670 ccm Stickstoff (Theorie 675 ccm) ergab. Der nach Abdestillieren des Alkohols aus der fast entfarbten Reaktionsflüssigkeit zunächst ölig hinterbleibende Rückstand wurde bei 15 mm Druck destilliert; bei 175—186° wurden 5 g allmählich krystallinisch erstarrendes Destillat erhalten, während im Kolben ein kleiner Rückstand hinterblieb. 2 g dieses Destillats wurden mit alkoholischer Natronlauge verseift und ergaben 1.3 g Diphenylessigsäure entsprechend 1.4 g Diphenylessigsäuremethylester (d. i. 70 %); der unverseifte Rest von 0.6 g mußte also Benzoinmethylester sein. Die noch verbleibenden 3 g des Destillats wurden daher fraktioniert aus Methylalkohol umkrystallisiert, wobei 2.3 g reiner, bei 58.5° schmelzender Diphenylessigsäure-methylester,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}.\text{COOCH}_3$ , erhalten wurden; die eingedampfte Mutterlauge wurde mehrfach aus Ligroin umkrystallisiert und ergab so einige Decigramme reinen Benzoin-methylester,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}.\text{CH}(\text{OCH}_3).\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp. 48.5°; zur

weiteren Identifizierung wurde 0.1 g dieses Präparates mit 0.4 g Salpetersäure (D. 1.4) zu Benzil oxydiert<sup>1)</sup>, welches den richtigen Schmelzpunkt zeigte.

2. 11.8 g Azibenzil wurden in 70 ccm Äthylalkohol gelöst und im Kohlen säurestrom erwärmt, wie oben; die Stickstoffentwicklung begann schon bei 40–50° und ergab 1329 ccm Stickstoff (Theorie 1350 ccm.). Beim Abkühlen der fast farblosen, alkoholischen Lösung krystallisierten 6.7 g reinen Diphenylessigsäure-äthylesters, Schmp. 57.5°. Von dem Mutterlaugenrückstand, welcher unter 17 mm Druck bei 190–195° sott und beim Reiben und Stehen erstarrte, wurden 2 g durch kurzes Kochen mit alkoholischer Natronlauge verseift; beim Verdünnen mit Wasser fielen 1.05 g unverseifte Substanz aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 59° schmolz, also nahezu reinen Benzoin-äthyläther,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OC_2H_5) \cdot C_6H_5^2)$ , darstellte, dessen Identität wiederum durch Oxydation zu Benzil festgestellt wurde. Aus der alkalischen Verseifungslauge wurde durch Ansäuern reine Diphenylessigsäure erhalten. Aus diesen Daten berechnet sich, daß aus den 11.8 g angewandten Azibenzils 9.1 g Diphenylessigsäureäthylester und 3 g Benzoinäthyläther entstanden waren.

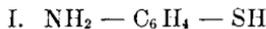
Im Verein mit meinen Schülern bin ich auch noch weiterhin mit der Bearbeitung der in dieser und der vorletzten Mitteilung kurz skizzierten Methoden und Probleme beschäftigt.

#### 493. Th. Zincke und P. Jörg: Über 1.4-Amino-thiophenol.

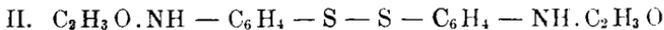
[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 11. August 1909.)

Über das 1.4-Amino-thiophenol (*p*-Amino-phenylmercaptan)



liegen bereits einige Mitteilungen vor; in reinem Zustand ist die Verbindung aber noch nicht erhalten worden. Die erste Notiz rührt von Leuckart<sup>3)</sup> her, welcher vom Diazo-acetyl-*p*-phenylendiamin ausgehend, mit Hilfe der Xanthogen-Reaktion das Diacetyldisulfid:



darstellte und dieses durch Reduktion in Acetamino-thiophenol (VII) überführte. Rein erhielt er die Verbindung aber nicht; das ist erst Hinsberg<sup>4)</sup> gelungen, welcher auch zeigte, daß sie in zwei Modifikationen existiert. Hinsberg hat dann noch das zugehörige Methylsulfid und die Diacetylverbindung dargestellt. Die freie Base

<sup>1)</sup> Diese Berichte **26**, 2414 [1893].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **26**, 2415 [1893].

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. N. F. **41**, 202 [1890].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **39**, 2430 [1906].