

Bemerkenswert ist, daß der halochrome Effekt der Phenyl-styryl-, Distyryl- und Diphenyl-styryl-fulgide⁶⁾ sich in einer geringeren Parallelverschiebung der Bänder in das Sichtbare äußert, d. h. keine so charakteristischen Farbänderungen wie die oben untersuchten Fulgide bedingt. Ist der größere oder geringere halochrome Effekt zweier Verbindungen ein Maß ihres Sättigungszustandes, so darf man daraus schließen, daß die Fulgid-Halochromen mit Styryl-Resten gesättigter sind als diejenigen mit Phenyl- bzw. Piperonyl-Resten. Bei ersteren wird, bedingt durch die längere Kette mit 3 oder 4 doppelt gebundenen C-Atomen, ein stärkerer Ausgleich der Partialvalenzen eintreten.

**241. K. H. Slotta und L. Lorenz:
Über Isocyanate, I: Darstellung aliphatischer Isocyanate.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 7. Mai 1925.)

In den letzten Jahren sind im hiesigen Institut bei verschiedenen Umsetzungen wiederholt Alkylisocyanate gebraucht worden. Obgleich seit ihrer ersten Darstellung schon dreiviertel Jahrhunderte verflossen sind, und diese umsetzungsfreudigen, wichtigen Stoffe schon vielfach dargestellt und benutzt wurden, gibt es kaum ein Verfahren, das erlaubt, sie sicher, schnell und billig in Mengen von 10–20 g herzustellen.

Das alte Verfahren von A. Wurtz¹⁾, aus Kaliumalkylsulfat mit Kaliumcyanat Alkylisocyanate zu gewinnen, empfiehlt sich eigentlich nur zur Darstellung von Äthylisocyanat, während die Ausbeute bei der Herstellung von Methylisocyanat gar zu gering ist. Meistens polymerisiert sich alles bis auf ganz geringe Mengen, wie wir und mehrere Mitarbeiter sehr häufig feststellen mußten. Die Einwirkung von Alkyljodid auf Silbercyanat kommt nur für besondere Einzelfälle in Frage. Es ist natürlich kein Verfahren, das schnell und billig Methyl- und Äthylisocyanat zu gewinnen gestattet.

Für die Darstellung besonders des Methylisocyanats bedeutete die G. Schroetersche²⁾ Entdeckung demnach einen großen Fortschritt; man erhält nach ihm die Alkylisocyanate aus den Säurechloriden mit technischem Natriumazid ohne Isolierung der Azide in Amylätber als Lösungsmittel. Die angegebene Ausbeute von 86% der Theorie an Methylisocyanat wurde im hiesigen Institute bei vielfachen Versuchen mit einem allerdings etwas vereinfachten Apparate nie erreicht. Aus 20 g Azid und 15.5 g Acetylchlorid wurden, auch wenn vor Beginn des Erwärmens das Gemisch über Nacht stehengelassen worden war, nach 6–7-stdg. Erhitzen im besten Falle nur 6–7 g reines Methylisocyanat erhalten³⁾. Es bestand auch immer die Gefahr, daß etwas Acetylchlorid mit überdestilliert.

Wir wollen bei dieser Gelegenheit nicht unerwähnt lassen, daß die Darstellung des Diisoamyläthers nach G. Schroeter und W. Sondag⁴⁾ bei vielen Versuchen nicht zu den dort angegebenen guten Ergebnissen führte. Wir haben bisher nach dem

⁶⁾ Freiberg, Dissertat., Leipzig 1924.

¹⁾ A. Wurtz, A. ch. [3] **42**, 43 [1854].

²⁾ G. Schroeter, B. **42**, 2336 und 3356 [1909].

³⁾ A. Jeltsch, Dissertat., Breslau 1923, S. 33.

⁴⁾ G. Schroeter und W. Sondag, B. **41**, 1924 [1908]; D. R. P. 200150.

Verfahren von Ch. Friedel⁵⁾ die besten Erfolge gehabt. Als wir 600 g Amylalkohol und 60 g Amyljodid danach 10 Stdn. auf 200° im Autoklaven erhitzen, erhielten wir 150 g reinen Amyläther. Ob sich das G. Oddosche Verfahren nicht vielleicht noch besser bewährt, haben wir nicht mehr erprobt; denn die Schroetersche Vorschrift gab uns nicht rasch und billig genug Alkylisocyanate der niedrigsten Homologen.

Daß das Schroetersche Verfahren an sich aber bessere Ausbeuten als das Wurtzsche gibt, konnten wir schon nach wenigen Versuchen nicht so sehr der Verschiedenheit der Reaktion oder der größeren Trockenheit der Apparatur und der Ausgangsstoffe, sondern der niedrigeren Reaktions-temperatur zuschreiben. Wir haben durch die verschiedensten Kunstgriffe versucht, vollkommen trockenes alkylschwefelsaures Kalium und ebensolches Kaliumcyanat in einer Apparatur zur Reaktion zu bringen, die auch von den letzten Feuchtigkeitsspuren frei war, ohne daß die Ausbeute stieg. Andererseits ist Methylisocyanat bei niedrigerer Temperatur in Berührung mit Wasser viel beständiger, als wir nach den Angaben der Literatur glauben mußten. Wir hatten aber immer beobachtet, daß durch die Reaktionswärme die Temperatur in der Retorte unregelmäßig und plötzlich stieg, und daß von diesem Augenblick an Polymerisation einsetzte.

Es lag nun der Gedanke nahe, das in letzter Zeit als Alkylierungsmittel von Wissenschaft und Technik stark bevorzugte Dialkylsulfat auch zur Alkylierung von Kaliumcyanat zu benutzen. Zunächst konnten wir feststellen, daß bei seiner Verwendung die Reaktion schon bei ungefähr 150° einsetzte, d. h. also rund 50° niedriger als mit Kaliumalkylsulfat. Aber bald stieg die Temperatur von selbst stark an, so daß wieder viel Polymerisationsprodukt entstand. Wahrscheinlich trat unerwünschterweise das gebildete alkylschwefelsaure Kalium auch hier zum Teil in Reaktion und verursachte die sprunghafte Temperatursteigerung.

Wir suchten nun die Reaktion durch langsames Zugeben der Ausgangsstoffe oder durch Verdünnung des Gemisches zu bremsen. Das feste Kaliumcyanat läßt sich während der Reaktion schlecht zugeben, wenn man die Apparatur nicht komplizieren will; denn das Zufußrohr wird durch die Dämpfe leicht feucht und verstopft sich dann, oder das Kaliumcyanat bleibt im Kolbenhals hängen. Ein Zufließen von Dialkylsulfat verhindert aber die heftige Umsetzung des inzwischen gebildeten alkylschwefelsauren Kaliums nicht.

Mit Verdünnungsmitteln, die wir dem Reaktionsgemisch beimengten, hatten wir anfangs auch keinen Erfolg. Mit Nitrobenzol ging es sehr schlecht, schon besser verlief die Umsetzung mit Sand. Zwar verhinderten wir hiermit ein zu starkes Ansteigen der Temperatur, aber selbst der feinste Seesand bot so viel Polymerisationspunkte, daß die Ausbeute noch nicht befriedigte. Calciumcarbonat wirkte noch besser, aber erst nach Dutzenden von Versuchen fanden wir in wasserfreiem Natriumcarbonat das geeignete Mittel.

Die im Versuchsteil angegebenen Mengenverhältnisse und die einfache Apparatur haben sich so bewährt, daß nach dieser Methode in wenigen Minuten ganz billig Alkylisocyanat zu gewinnen ist. Man wende aber für Methylisocyanat nicht mehr als $\frac{1}{2}$ Gramm-Mol auf einmal an.

Für Fälle, wo die Dialkylsulfate schwer zugänglich sind, kann man mit Erfolg den entsprechenden Toluol-*p*-sulfonsäure-alkylester mit

⁵⁾ Ch. Friedel, B. 2, 715 [1869].

⁶⁾ G. Oddo, G. 31, I 328 [1901].

Kaliumcyanat umsetzen. Diese Ester erhält man am besten durch längeres Verrühren molekularer Mengen von Toluol-*p*-sulfochlorid, das ja bei der Saccharin-Darstellung Nebenprodukt ist, mit dem betreffenden Alkohol und Pyridin als Salzsäure bindendem Mittel bei Zimmertemperatur. Das Reaktionsprodukt wird in viel kaltes Wasser gegossen und nach einiger Zeit abgesaugt, wodurch man schon sehr reinen Ester erhält. Zur völligen Reinigung ist eine Vakuum-Destillation zweckmäßiger als Umkrystallisieren.

Die Toluol-*p*-sulfonsäure-alkylester wirken auf Kaliumcyanat zwar sehr gut schon bei niedriger Temperatur, d. h. ungefähr bei 125°, ein, und man erhält sofort sehr reine Alkylisocyanate, aber die Ausbeuten übersteigen kaum 30% der Theorie, weil sich das entsprechende Kaliumsalz der Toluol-*p*-sulfonsäure schaumig aufbläht, den ganzen Reaktionskolben erfüllt und den ruhigen Ablauf der Reaktion hindert.

Für schnelle Darstellung von Methyl- und Äthylisocyanat ist die Einwirkung von Dialkylsulfat auf Kaliumcyanat das bei weitem billigste und einfachste Verfahren.

Beschreibung der Versuche.

I. Darstellung von Methylisocyanat (Kohlensäure-methylimid), $\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{C} : \text{O}$.

In einem 750-ccm-Fraktionierkolben, dessen Kondensationsrohr auf ungefähr 8 cm verkürzt und mit einem kleinen Schnäuzchen versehen ist, damit dort möglichst keine Flüssigkeitstropfen hängen bleiben können, werden 50 g technisches Kaliumcyanat (von etwa 80% KOCN-Gehalt) mit 10 g wasserfreiem Natriumcarbonat gefüllt und durch Umschwenken durchmischt. Dann werden 65 g Dimethylsulfat dazugegeben. Auch das Dimethylsulfat kann das gewöhnliche technische sein, das nach einmaliger Destillation hinreichend rein ist. Es darf nur nicht nach der Destillation länger als höchstens ein Vierteljahr gestanden haben; das beste ist möglichst frisch destilliertes. Selbstverständlich muß es frei von Schwefeldioxyd sein⁷⁾.

Der Kolben wird mit einem Korken und Thermometer versehen und auf ein Drahtnetz gestellt, weil sich das besser als ein Babo-Trichter bei zu heftiger Reaktion entfernen läßt. Das verkürzte Kondensationsrohr des Reaktionskolbens reicht bis ungefähr in die Mitte des erweiterten Teils vom Kühlrohr eines mindestens 80 cm langen Liebig'schen Kühlers. Andererseits ist an dieses Kondensationsrohr mittels eines schiefwinklig gebogenen Vorstoßes ein 50-ccm-Fraktionierkolben angesetzt, der durch Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt wird. Sein stark verlängertes Kondensationsrohr ist mit einem ungefähr 50 cm langen Kühlmantel umgeben und sein letztes Ende rechtwinklig nach unten gebogen.

Der Reaktionskolben wird anfangs ziemlich stark erhitzt, bis die Reaktion gut im Gange ist, d. h. am Ende des langen Kühlers ein bis zwei Tropfen in der Sekunde übergehen. Dann ist es meist nicht mehr nötig zu erwärmen. Anfangs treten immer weiße Nebel auf, die bei ruhigem Weitergang der Reaktion bald fast verschwinden. Steigt die Temperatur der Dämpfe plötzlich sehr an, oder bilden sich dicke, weiße Nebel, so läßt sich durch Entfernen des heißen Drahtnetzes oder vorsichtiges Anblasen des Kolbens ein zu schneller Verlauf der Reaktion verhüten. Gehen gegen Ende Dimethylsulfat-Dämpfe

⁷⁾ Siehe dazu F. Arndt, B. 54, 2237 Anm. 2 [1921].

mit über, so schadet es nichts. Man erkennt den Zeitpunkt des Reaktions-Endes an dem Hochsteigen des Dimethylsulfats an den Wänden des Reaktionskolbens und dem starken Ansteigen der Temperatur. Meistens polymerisiert sich am Schluß ein Teil der Isocyanat-Dämpfe im Kühler, doch ist er bei vorsichtigem Erwärmen und Arbeiten nicht groß.

Man löst jetzt die Vorlage, versieht sie mit einem Thermometer und destilliert das erhaltene Produkt in ein tariertes Rundkölbchen bis 70° ab. Die Ausbeute beträgt 15—16 g oder 50—55% der Theorie. Um das Präparat ganz rein zu erhalten, kann man es sofort noch einmal mit einem Fraktionier-Aufsatz destillieren. Es geht fast vollständig zwischen 42 und 45° über. Man kann so mit zweimaliger Destillation in 1/2 Stde. vom Beginn der Reaktion an rund 12 g reines Methylisocyanat bequem gewinnen.

Wir erhielten in derselben Apparatur aus 50 g Kaliumcyanat mit 100 g Toluol-*p*-sulfonsäure-methylester nur 6—9 g Methylisocyanat, das allerdings schon nach der ersten Destillation ganz rein war; aber das sind nur 20—30% der Theorie.

2. Darstellung von Äthylisocyanat (Kohlensäure-äthylimid), $C_2H_5.N:C:O$.

In dem oben beschriebenen Apparat setzt man 50 g Kaliumcyanat mit 80 g Diäthylsulfat unter Zusatz von 10 g wasserfreiem Natriumcarbonat um. Die Reaktion verläuft sehr glatt, weil sich das Äthylisocyanat viel weniger leicht polymerisiert. Es braucht nicht so langsam tropfenweise übergetrieben zu werden, sondern es kann so rasch entwickelt werden, daß es am Höhepunkt der Reaktion in fast ununterbrochenem dünnen Strahle rinnt. Man erhält ohne Schwierigkeit 33 g, d. h. 95% der Theorie. Als Vorlesungsversuch ist diese Darstellung viel geeigneter als die Wurtzsche.

Zu einem bestimmten Versuch stellten wir uns einmal auch Propylisocyanat her. Der Toluol-*p*-sulfonsäure-propylester siedete unter 9 mm Druck bei ungefähr 189°. Die Ausbeute an Propylisocyanat war gering, genügte aber für unsere Zwecke zunächst. Propylisocyanat siedet ungefähr bei 80°. Uingehendere Untersuchungen darüber werden bei Gelegenheit folgen.

242. Walter Fuchs und Erich Honsig:

Über einen einfachen Laboratoriumsapparat zur Elektrodialyse.

(Eingegangen am 6. Mai 1925.)

Zur Durchführung der Elektrodialyse dient meist der Dreizellenapparat¹⁾, eine dreiteilige Zelle, welche durch Einlassen von zwei Diaphragmen in eine Wanne gebildet wird. Die aus Platin-Netzen bestehenden Elektroden befinden sich in den beiden äußeren Räumen, die zu behandelnde Flüssigkeit oder Substanz im Mittelraum.

Es war nun für uns im Zuge gewisser Untersuchungen wünschenswert, einen Apparat zu verwenden, bei dem der Mittelraum der Zelle leicht auswechselbar und für sich allein entfernbar sein sollte. Zu diesem Behufe bewährte sich uns sehr gut die folgende Anordnung, die wir deshalb den Fachgenossen mitteilen zu sollen glauben.

¹⁾ vergl. P. Prausnitz, Z. El. Ch. 28, 27ff. [1922].