

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1931, Nr. 5.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

6. Mai.

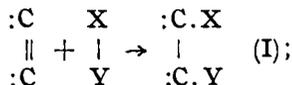
142. Lothar Birckenbach und Martin Linhard: Pseudohalogene, XIII.: Über die Anlagerung von Jod-oxycyan an Olefine.

[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]

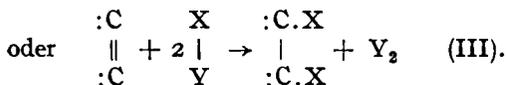
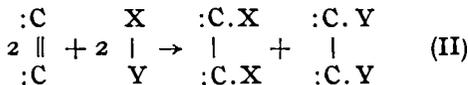
(Eingegangen am 11. Februar 1931.)

In früheren Mitteilungen über Halogen-oxycyan-Verbindungen wurde bereits gezeigt, daß das aufgefundene monomere Jod-oxycyan, als Mischhalogen, zur Anlagerung an Alkylene befähigt ist¹⁾. In diesen, wie in den neu untersuchten Fällen konnten stets mit mehr oder weniger guter Ausbeute Additionsprodukte isoliert werden, die an zwei benachbarten Kohlenstoffen Jod und den Isocyanat-Rest enthielten. Die Leichtigkeit, mit der die Fixierung selbst bei tiefen Temperaturen in einfacher Aufspaltung des Mischhalogen-Moleküls erfolgt, stützt erneut die für Jod-oxycyan angenommene Struktur-Formel: J.N:CO.

Das Vorbild für die Anlagerung des Jod-oxycyans an die Kohlenstoff-Doppelbindung ist in der Addition der Halogene (X.X) und der Mischhalogene (X.Y) gegeben:



doch finden sich auch Angaben, die eine zweite Reaktions-Möglichkeit zulassen²⁾:



Es muß vorerst dahingestellt bleiben, ob es sich hierbei wirklich um primäre Additionsprodukte der einzelnen Halogene handelt oder vielleicht um ursprüngliche Anlagerung eines Moleküls Mischhalogen und nachträglichen Austausch des einen Halogens³⁾. Diese Möglichkeiten der Halogen- und

¹⁾ Birckenbach u. Linhard, B. **62**, 2268 [1929], **63**, 2545 [1930]; Dtsch. Reichs-Pat. Nr. 521 986 und weitere Anmeldung.

²⁾ Istomin, C. **1905**, I 429; Friedel, B. **7**, 655 [1874]; Geuther, A. **123**, 123 [1862].

³⁾ Bei konjugierten Doppelbindungen: Böeseken u. Gelber, C. **1927**, I 2453.

Mischhalogen-Anlagerung an C: C-Doppelbindungen gelten auch für Pseudohalogene und Misch-pseudohalogene, d. h. Moleküle, die mit halogenähnlicher Bindung sich aus zwei, gleichen oder verschiedenen, ausgesprochen negativ-einwertigen Resten zusammensetzen. So addiert sich bekanntlich z. B. Rhodan (NCS.SCN) an Olefine zu Dirhodaniden, unterhalogenige Säure (Hlg.OH), ihre Ester (Hlg.OR) und ihre Acyl-Verbindungen (Hlg.OAc) zu Additionsprodukten nach (I).

An Halogen-Stickstoff-Verbindungen, soweit sie den Mischhalogenen angehören, liegen in dieser Hinsicht nur wenige Beobachtungen vor: Nitrosylchlorid (Cl.NO) lagert sich an Alkylene nach (I) zu Nitrosochloriden an; Chlor-stickstoff (Cl.NCl₂) reagiert mit Olefinen, wobei neben Dichloriden nach (II) oder (III) allerdings in meist geringer Ausbeute Chlor-dichloramin-Produkte nach (I) entstehen⁴). Bei Einwirkung von Bromacetamid auf ungesättigte Verbindungen stellte Wohl⁵) eine Brom-Substitution fest. Nach Földi⁶) handelt es sich jedoch bei den Wohlschen Bromierungsprodukten von Allylbromid, Propylen und Trimethyl-äthylen vermutlich um nach (II) entstandene, gesättigte Brom-Additionsprodukte.

Seit der Mitteilung über die Anlagerung von Jod-oxycyan an Äthylen in unserer Arbeit über Brom-oxycyan⁷) und einem Hinweis ebenda auf die Anlagerungsfähigkeit von Dibrom-dioxcyan (Br₂N.CO.N:CO) hat Földi⁶) in einer Veröffentlichung: „Eine neue Reaktion der aliphatischen Doppelbindung“ die Addition einiger Halogenyl-amine an Olefine, vorzugsweise an α -Phenyl-propylen, beschrieben. Während bei Bromyl-methyl-acetamid, *N,N'*-Dibrom-dimethyl-oxanid, *N*-Brom-*N*-methyl-urethan Anlagerungsprodukte nach (I) nur bis zu einigen Prozenten faßbar waren, konnten sie bei Benzolsulfo-chloramid-Natrium bis 15%, bei *N*-Brom-benzolsulfo-methylamid bis zu ca. 90% isoliert werden. Wesentlich andere Resultate ergaben seine Versuche mit Zimtalkohol, Allylbromid und Allylalkohol: Anlagerungsprodukte nach (I) konnten überhaupt nicht beobachtet werden, dagegen traten Dibrom-Additionsprodukte auf, deren Entstehung Földi durch Anlagerung unter Disproportionierung des Bromyl-amins nach (II) deutet. Additionsverbindungen des zweiten, halogen-freien Disproportionierungsproduktes konnte er allerdings in keinem Falle einwandfrei nachweisen.

Die Jod-oxycyan-Anlagerung an aliphatische Doppelbindungen bietet im allgemeinen die Möglichkeit für die Entstehung von zwei Orts-Isomeren: um diese vorerst auszuschließen, wurden die ersten Versuche mit Äthylen und mit dem ebenfalls sehr symmetrischen Cyclohexen vorgenommen. Später wurden sie auf Trimethyl-äthylen, Amylen, Isopren und — auf eine Anregung, die wir Hrn. Geh. Rat Wieland verdanken — auf α -Phenyl-propylen ausgedehnt.

Cyclohexen: Die Anlagerung erfolgt rasch und vollständig und, wie die nahezu quantitative Ausbeute nach der Überführung des entstandenen [2-Jod-cyclohexyl]-isocyanats in den entsprechenden Harnstoff zeigte, ausschließlich nach (I). Sie tritt so sicher ein, daß sie sich zum sonst nicht

⁴) Coleman u. Mitarbeiter, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 3084 [1923], **49**, 2593 [1927], **50**, 1816 [1928], **50**, 2739 [1928].

⁵) Wohl, B. **52**, 51 [1919]; Wohl u. Jaschinowski, B. **54**, 476 [1921].

⁶) Földi, B. **63**, 2257 [1930].

⁷) Birckenbach u. Linhard, B. **62**, 2268 [1929].

leichten, empfindlichen Nachweis des Cyanat-Ions nach dessen Fällung als Silbercyanat eignet⁸⁾.

Wie Versuche zeigten, reagiert das Jod des [2-Jod-cyclohexyl]-isocyanats unter den Bedingungen seiner Darstellung nicht merklich mit Silbercyanat. Andererseits ist unter denselben Bedingungen auch keine Anlagerung von Jod an Cyclohexen wahrzunehmen. Somit erübrigt sich die Sonder-Präparation des Jod-oxycyans, dessen Darstellung und Anlagerung sich in einem Zuge ohne Filtration der Silbersalze durchführen läßt. Schon bei Anwendung eines kleinen Überschusses von Silbercyanat wird die Reaktion zwischen Cyanat und Jod durch die Entfernung des gebildeten Jod-oxycyans vervollständigt. Die Bindung des Jod-oxycyans erfolgt sogar so rasch, daß bei passender Versuchs-Anordnung selbst bei 0° nur wenig davon durch Einwirkung auf das Lösungsmittel oder Polymerisation verloren geht. Auf Ausschluß des Tageslichts ist allerdings auch dann zu achten.

Trimethyl-äthylen: Die Anlagerung erfolgt hier etwas langsamer, sonst aber genau so wie an Cyclohexen nach (I). Mit Ammoniak konnte [2 \rightleftharpoons 3] [Jod \rightleftharpoons carbamido]-2-methyl-butan⁹⁾ mit ca. 80% Ausbeute erhalten werden. Der Fehlbetrag auf 100 ist sicher größtenteils verursacht durch Verluste bei der Überführung des Isocyanats in den Harnstoff, da dieser auch aus reinem Trimethyl-äthylen-Jod-oxycyan nur mit einer Ausbeute von 86% erhalten wurde.

Das im Handel erhältliche Gemisch „Amylen“ addierte ebenso rasch wie Trimethyl-äthylen. Ein minimaler Mehrbetrag im verbleibenden Oxydations-Wert ist auf den Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen zurückzuführen.

Äthylen: Die Addition erfolgt nach (I) sehr langsam. Parallelen finden sich in der Literatur. Carius (l. c.) stellte bei der Anlagerung von unterchloriger Säure, Coleman, Mullius und Pickering (l. c.) bei der Addition von Chlorstickstoff an Olefine fest, daß Äthylen bei weitem am langsamsten reagiert. Wohl (l. c.) konnte bei eintägigem Stehen einer Lösung von Bromacetamid und Äthylen in Äther unter Druck überhaupt keine Reaktion feststellen. Der Grund für dieses, wie es scheint, durchweg bei der Anlagerung von Mischhalogenen an Äthylen anzutreffende Verhalten ist aber anscheinend weniger eine geringere Reaktionsfähigkeit des Äthylens schlechthin, als eine bei diesem einfachsten Olefin vorhandene größere Beständigkeit eines bei der Anlagerung entstehenden Zwischenproduktes.

Leitet man nämlich in eine $n/1$ -ätherische Lösung von Jod-oxycyan bei -80° Äthylen ein, so erfolgt augenblickliche Fällung eines orangegefärbten Öles, das sich zu Boden setzt und bei längerem Stehen bei -80° anscheinend kristallin erstarrt. Das Produkt ist nicht [β -Jod-äthyl]-isocyanat, von dem nach der Analogie mit den übrigen dargestellten α, β -Jod-isocyanaten, die alle bei -80° mit Äther mischbar sind, keine Ausfällung zu erwarten ist. Die nach 1-tägigem Stehen bei -80° vom Öl dekantierte Lösung lieferte beim Einleiten von Ammoniak nur ca. 15% des im ganzen zu erwartenden [β -Jod-äthyl]-harnstoffs. Das Öl ergab beim Behandeln mit Ammoniak

⁸⁾ Hierüber ist ausführlichere Mitteilung an anderer Stelle beabsichtigt.

⁹⁾ \rightleftharpoons soll die Unsicherheit hinsichtlich der Stellungen ausdrücken. Versuche zur Entscheidung der Frage, ob Jod oder Oxycyan am tertiären Kohlenstoffatom sitzt, wurden nicht angestellt.

bei -80° nur Jodstickstoff, ein Zeichen dafür, daß das Jod noch nicht an Kohlenstoff gebunden war. Bei sehr langem Stehen bei -80° verminderte sich die Menge des Öles, und der Isocyanat-Gehalt der Lösung stieg. Beim Anwärmen auf Zimmer-Temperatur, auch unter der ätherischen Lösung, zersetzte sich die Substanz regelmäßig unter leisem Knall. Der Körper stellt nach seinem Verhalten ein lockeres Anlagerungsprodukt des ganzen Jod-oxycyan-Moleküls an Äthylen dar. Vielleicht ist dies auch der Zustand, in dem bei Reaktionen, die nach (II) oder (III) verlaufen, der Austausch des einen Halogens oder Pseudo-halogens gegen das zweite eines ungebundenen Moleküls Mischhalogen stattfindet, so daß schließlich Anlagerungsprodukte entstehen, die zwei Atome nur des einen Halogens enthalten. Behandelt man eine verd. Jod-oxycyan-Lösung bei -15° mit Äthylen, so wird dieses ohne Ausfällung von Öl aufgenommen, Jod- und Oxydations-Wert sinken in einigen Stunden auf die Hälfte. Vollständiges Verschwinden des Oxydations-Wertes wurde auch nach 8-tägigem Stehen nicht erreicht, so daß die Annahme naheliegt, daß es sich um ein Gleichgewicht handelt. Durch Ammoniak wurde $[\beta\text{-Jod-äthyl}]\text{-harnstoff}$ in 80–85-proz. Ausbeute gefällt.

α -Phenyl-propylen: In konz. ätherischer Lösung, im Dunkeln bei -80° , ist die Anlagerung von Jod-oxycyan nach einigen Stunden erreicht. Die Ausbeute an Anlagerungs-Produkt ist nach der Menge des bei der Verseifung der Isocyanat-Gruppe gewinnbaren Amins 90–95%¹⁰⁾.

Isopren: Jod- und Oxydations-Wert einer äquimolekularen Lösung von Jod-oxycyan und Isopren in Äther sanken in wenigen Stunden fast auf Null, ohne daß eine Ausscheidung eintrat. In einem zweiten Versuch, bei dem 2 Mole Jod-oxycyan auf 1 Mol. Isopren zur Anwendung kamen, verringerten sich Jod- und Oxydations-Wert nur um die Hälfte. Das Jod-oxycyan bekundet also hier ein dem Rhodan analoges Verhalten, bei dessen Einwirkung auf Butadien ebenfalls Bi-Derivate, und auch bei Überschuß von Rhodan keine Tetra-Derivate erhalten wurden¹¹⁾.

Zusammenfassung. Die Anlagerung von Jod-oxycyan an Olefine und Cyclohexen ergab somit zu einem sehr hohen Prozentsatze vicinale Jod-isocyanate. Bei Vervollkommnung der Arbeitsmethoden dürften sich die Ausbeuten noch erhöhen. Andere Reaktionen als nach Schema (I) können demnach höchstens in sehr bescheidenem Maße stattgefunden haben. Földi erhielt bei der Anlagerung von *N*-Brom-benzolsulfo-methylamid an Allylbromid und Allylalkohol überhaupt keine Anlagerungsprodukte nach (I), sondern Dibromprodukte, und folgert daraus, daß die Addition bei „rein aliphatischen Olefinen“ anders verlaufe, als beim Phenyl-propylen. Der Unterschied im Verhalten von Jod-oxycyan und Bromyl-benzolsulfo-methylamid in diesem Falle wäre sehr auffallend. Eine ungezwungenere Erklärung für das Auftreten der verschiedenen Reaktionsprodukte gründet sich darauf, daß Földi nicht Kohlenwasserstoffe, sondern Allylalkohol und Allylbromid benutzte. Es ist sehr gut denkbar, daß das negative Brom und Hydroxyl die Addition weiterer negativer Gruppen entscheidend beeinflussen. Eine Stütze für diese Deutung findet sich in der Arbeit von Földi selbst; bei Verwendung von Zimtalkohol statt Phenyl-propylen gelangte er ebenfalls hauptsächlich zu Dibrom-Additionsprodukten.

¹⁰⁾ Näheres in einer späteren Mitteilung.

¹¹⁾ Bruson, l. c. unter 3).

Zum Schlusse sei noch angefügt, daß die sehr leicht eintretende Polymerisation des Jod-oxycyans vollkommen analog ist der Addition des Jod-oxycyans an Olefine und so in einfacher Weise Erklärung findet. Ein Molekül Jod-oxycyan addiert sich an die C-N-Doppelbindung eines zweiten Moleküls zu Dijod-dioxycyan = *N*-Dijod-*N'*-carbonyl-harnstoff. Durch Wiederholung dieses Vorganges und Ringschluß unter demselben Prinzip entsteht weiterhin Trijod-cyanursäure.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von Dipl.-Ing. M. Stephan).

Cyclohexen. [2-Jod-cyclohexyl]-isocyanat, $J.C_6H_{10}.N:CO$, und [2-Jod-cyclohexyl]-harnstoff, $J.C_6H_{10}.NH.CO.NH_2$ aus reiner Jod-oxycyan-Lösung: Zu 20.00 ccm ca. 2-*n*. ätherischer Jod-oxycyan-Lösung von -80° wurden unter Feuchtigkeits- und Tageslicht-Ausschluß 3.60 ccm über Natrium destilliertes Cyclohexen gegeben. Die augenblicklich einsetzende Kohlensäure-Entbindung aus der Kältemischung zeigt die sogleich eintretende Reaktion an, die, mittels jodometrischer und argentometrischer Titration verfolgt, bereits nach 3-stdg. Stehen im Kältebade fast vollständig ist. Die ursprünglich dunkle Farbe der 2-*n*. Jod-oxycyan-Lösung hatte sich hierbei nicht merklich geändert, eine Erscheinung, die die schon früher gemachte Annahme¹²⁾ bestätigt, daß Jod-oxycyan farblos und die Färbung der erhaltenen Lösungen noch vorhandenem freiem Jod zuzuschreiben ist.

Auf Isolierung des durch seinen beißenden Geruch sich anzeigenden [Jod-cyclohexyl]-isocyanats wurde zunächst verzichtet, dieses vielmehr durch Ammoniak in den Harnstoff übergeführt, eine Reaktion, die erwartungsgemäß glatt und momentan verlief. Die Schwerlöslichkeit des Harnstoffs in Äther ermöglichte weiterhin die quantitative Erfassung des Reaktionsproduktes.

Gehalt der Jod-oxycyan-Lösung: 1 ccm verbr. 41.60 ccm $n/10$ - $Na_2S_2O_3$ und 20.76 ccm $n/10$ - $AgNO_3$. Cyclohexen zugefügt: 3.60 ccm; ber. 3.42 ccm. Nach 3-stdg. Stehen verbrauchte 1 ccm Reakt.-Lösung: 0.39 ccm $n/10$ - $Na_2S_2O_3$ und 0.30 ccm $n/10$ - $AgNO_3$. — $C_6H_{10}(J)(NH.CO.NH_2)$. Gewogen 10.96 g, ber. 11.17 g.

Beim Einwirken von Ammoniak auf die Reaktions-Lösung entsteht anfänglich etwas Jodstickstoff, der sich schon bald in der Lösung zersetzt, während der weiße, wohlkristallisierte Harnstoff sich abscheidet. Schmp. 150° , nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von etwas schwefliger Säure: 155° . Cyclohexen-dijodid und Cyclohexen-diisocyanat waren nicht entstanden. Der [2-Jod-cyclohexyl]-harnstoff ist unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in kochendem Benzol, Toluol, Wasser, mehr löslich in kochendem Alkohol und krystallisiert daraus in geruchlosen, weißen, seidenglänzenden, doppelbrechenden Nadeln. Beim Stehen am Tageslicht färben sie sich langsam gelb.

4.709 mg Sbst.: 5.395 mg CO_2 , 202 mg H_2O . — 3.095 mg Sbst.: 0.314 ccm N (20° , 772 mm).

$J.C_6H_{10}.NH.CO.NH_2$. Ber. C 31.34, H 4.89, N 10.45.

Gef. „ 31.24, „ 4.80, „ 12.01.

[2-Jod-cyclohexyl]-harnstoff ohne Isolierung des Jod-oxycyans: In einen doppelhalsigen Kolben wurden 7.5 g Silbercyanat,

¹²⁾ Birckenbach u. Linhard, B. 63, 2546 [1930].

100 ccm Äther und 4.1 g Cyclohexen gegeben. Der eine Tubus enthält eine Rühr-Einrichtung, der andere eine aufgeschliffene Bürette, gefüllt mit einer gesättigten Lösung von 12.5 g Jod in Äther. Die Zugabe des Jods erfolgte unter Rühren mit einer nach Maßgabe des Verbrauchs geregelten Geschwindigkeit, so daß die Reaktionslösung sich nie dunkel färbte. Das Jod verschwindet anfangs augenblicklich; erst gegen Ende wird die Lösung orange und blaßt nur mehr langsam ab. Die Jod-Zufuhr wird dann entsprechend verlangsamt. Gegen Ende wird aber doch eine ziemlich stark jod-farbene Lösung erhalten, die sich auch nach halbtägigem Rühren nicht mehr aufhellt. Dessen ungeachtet wurde in die filtrierte Lösung Ammoniak eingeleitet, wobei reichliche Mengen von Harnstoff kristallisierten. Schmp. 147°. Durch Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von schwefliger Säure wurde daraus reiner [2-Jod-cyclohexyl]-harnstoff, Schmp. 155°, erhalten. Ausbeute 10.86 g = 82.3%. Sie läßt sich steigern, wenn unter Eiskühlung gearbeitet, die Menge des Äthers verringert und ein kleiner Überschuß von Silbercyanat angewandt wird. Sehr nahe kam die Ausbeute der aus reiner Jod-oxycyan-Lösung erhaltenen, wenn nach dem bei α -Phenyl-propylen beschriebenen Verfahren gearbeitet wurde.

Angewandt: 7.0 g AgNCO, 10.0 g J, 3.5 g C₆H₁₀, 20 ccm Äther.

Ber.: 5.91 g AgNCO, 10.0 g J, 3.23 g C₆H₁₀.

Erhalten: 9.92 g J.C₆H₁₀.NH.CO.NH₂. Ber. 10.56 g = 94.0%.

[2-Jod-cyclohexyl]-isocyanat ohne Isolierung des Jod-oxy-cyans: Die farblose ätherische Lösung, bereitet im Rührkolben aus 40 g Silbercyanat, 50 g Jod und 20 ccm Cyclohexen wurde durch Destillation vom Äther befreit und das zurückbleibende braune Öl im Vakuum rektifiziert. Man erhielt einen geringen, durch Jod gefärbten Vorlauf und bei 94° unter einem Druck von 2 mm Hg die farblose Hauptmenge. Ausbeute 56.7 g = 72.3%. Das gegen Wasser recht beständige Öl zeigt trotz geringer Flüchtigkeit sehr stark den stechenden Geruch der Isocyanate. Im Kältegemisch von -80° erstarrt es derbkristallin. Es ist unlöslich in Wasser, mischbar mit den gewöhnlichen organischen Solvenzien.

0.3277 g Sbst.: 0.4022 g CO₂, 0.1652 g H₂O. — 0.9184 g Sbst.: 47.20 ccm N (19°, 706.7 mm).

J.C₆H₁₀.N:CO. Ber. C 33.46, H 4.02, N 5.58.

Gef. „ 33.47, „ 4.94, „ 5.57.

Trimethyl-äthylen. [2 \leftrightarrow 3] [Jod \leftrightarrow carbonimido]-2-methylbutan⁹⁾, J.C₅H₁₀.N:CO: Im Rührkolben wurde zu 30 g Silbercyanat, 50 ccm Äther und 10 g Trimethyl-äthylen unter Eiskühlung im Verlaufe eines Tages die gesättigte ätherische Lösung von 36 g Jod gegeben (ber. Verhältnis: 21.4 g AgNCO, 36.3 g J, 10.0 g C₅H₁₀). Es trat auch hier nach jedem Zusatz augenblickliche, später sich verzögernde Erdfärbung ein. Am Abend war die Lösung hellbraun, wurde aber nächsten Tages nach 1-stdg. Rühren fast wieder farblos. Jetzt verbrauchte der $\frac{1}{100}$ -Teil der Lösung 0.05 ccm $n/10$ -Sulfit und 0.03 ccm $n/10$ -Silbernitrat.

Beim Abdestillieren des Äthers ging, wie der Geruch des Destillates verriet, schon Isocyanat mit. Bei der folgenden fraktionierten Destillation ging, nach Wegnahme von 1–2 ccm dunkelorange gefärbtem, äußerst stechend riechendem Vorlauf, die Hauptmenge unter einem Druck von 10 mm Hg bei 80° farblos über. Der äußerst stechende Geruch des durch Jod gefärbten Vorlaufs dürfte dem leicht flüchtigen Äther-isocyanat zuzuschreiben

sein, das durch Substitution von Äther durch Jod-oxycyan bei gewöhnlicher Temperatur entsteht¹³⁾. Die Ausbeute an reiner, farbloser Substanz betrug 25.8 g = 76.1 %.

Das Anlagerungsprodukt ist ein leicht bewegliches, farbloses Öl, das im ersten Augenblick angenehm terpentin-ähnlich, dann stechend riecht. Bei mehrtägigem Aufbewahren bei -80° erstarrt es krystallin und schmilzt bei -64° bis -62° . Im Dunkeln ist es haltbar, am Tageslicht färbt es sich gelb. Mit den meisten organischen Lösungsmitteln ist es mischbar.

4.515 mg Stbst.: 5.065 mg CO₂, 1.485 mg H₂O. — 4.115 mg Stbst.: 0.2486 ccm N (22°, 715 mm).

J.C₅H₁₀.NCO. Ber. C 30.12, H 4.22, N 5.86.

Gef. „ 30.59, „ 3.68, „ 6.04.

[2 \leftrightarrow 3] [Jod \leftrightarrow carbamido] - 2 - methyl - butan⁹⁾, J.C₅H₁₀.NH.CO.NH₂: Während [2-Jod-cyclohexyl]-harnstoff gegen Ammoniak auch bei längerer Berührung indifferent ist, zerfließt der Harnstoff des Trimethyl-äthylens mit Ammoniak zu einem viscosen, farblosen Öl, das, wie der Harnstoff selbst, unlöslich in Äther, löslich in Aceton und Alkohol ist. Die Natur dieses Körpers, vielleicht ein Ammoniumjodid, wurde nicht näher untersucht. Für die Präparation des Harnstoffs wurde zur Vermeidung der Entstehung dieses Sekundärproduktes in die ätherische Lösung des Cyanats unter Eiskühlung nur bis zur Beendigung der Fällung Ammoniak eingeleitet und die weißen Kryställchen nach kurzem Stehen abgesaugt und mit Äther nachgewaschen.

Aus 1.623 g Cyanat wurden so erhalten: 1.495 g Harnstoff, ber. 1.738 g = 86 %. Mitverantwortlich für die schlechte Ausbeute scheint eine geringe Löslichkeit des Stoffes in Äther zu sein.

4.875 mg Stbst.: 4.950 mg CO₂, 2.330 mg H₂O. — 0.3680 mg Stbst.: 0.3680 ccm N (22°, 715 mm).

J.C₅H₁₀.NH.CO.NH₂. Ber. C 28.12, H 5.12, N 10.94.

Gef. „ 27.69, „ 5.35, „ 10.15.

Die Substanz bildet beim Fällen in ätherischer Lösung 6-eckige, doppelbrechende Blättchen. Sie löst sich gut in Methylalkohol, Aceton, wenig in Chloroform, sehr wenig in Tetrachlorkohlenstoff, Wasser, Benzol. Aus der Lösung in Methylalkohol ist sie mit Äther oder Wasser teilweise fällbar. Sie zeigt auch nach mehrmaligem Umfällen keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern fängt bei ca. $70-80^{\circ}$ an, sich unter Zersetzung braun zu färben, und schmilzt dann bei $120-130^{\circ}$.

Äthylen. [2-Jod-äthyl]-harnstoff, J.C₂H₄.NH.CO.NH₂: Ein Schliffgefäß mit Waschflaschenkopf, besclückt mit einer Lösung von 3.8780 g Jod-oxycyan in 62.28 ccm Äther (1 ccm = 7.15 ccm n/10-Na₂S₂O₃), wurde mit einem Äthylen-Gasometer verbunden unter Zwischenschaltung eines P₂O₅-Rohres, je einer Waschflasche mit konz. Schwefelsäure und mit Kalilauge. Die nach dem Verdrängen der Luft einsetzende Äthylen-Aufnahme wurde durch zeitweises Schütteln beschleunigt. Hierbei trat gleich zu Beginn eine geringe flockige Fällung auf, aber keine Abscheidung von Öl. Nach 2-tägigem Stehen bei -15° bis -10° verbrauchte 1 ccm der abgesetzten Lösung, die starken Isocyanat-Geruch aufwies, noch 0.55 ccm n/10-Na₂S₂O₃. Die Lösung wurde hierauf filtriert, der Niederschlag mit Äther nachgewaschen und in das Filtrat sofort Ammoniak eingeleitet. Der fein krystallin ausgeschiedene [β -Jod-äthyl]-harnstoff schmolz bei 100° . Ausbeute 3.5184 g,

¹³⁾ Birckenbach u. Linhard, B. 63, 2549 [1930].

das sind, unter Berücksichtigung der für die Titration entnommenen Mengen und des noch vorhandenen Oxydations-Wertes, 82%. Eine Probe des nicht weiter gereinigten Produktes wurde nach 2-stdg. Stehen seiner Lösung auf dem Wasserbade zur Überführung in 2-Amino-oxazolin-Jodhydrat¹³⁾ in schwach schwefelsaurer Lösung potentiometriert.

0.8772 g Subst.: 39.89 ccm n_{10} -AgNO₃.

J. C₂H₄.NH.CO.NH₂. Ber. 40.09 ccm.

Beim Umkrystallisieren aus Alkohol + Äther wurde der Harnstoff in farblosen Nadeln erhalten. Schmp. 103°. Er löst sich gut in Alkohol, Aceton, sehr wenig in Wasser, nicht in Äther.

0.1263 g Subst.: 0.0768 g CO₂, 0.0346 g H₂O.

J. C₂H₄.NH.CO.NH₂. Ber. C 16.82, H 3.30. Gef. C 16.58, H 3.07.

Der aus der [β -Jod-äthyl]-isocyanat Lösung abfiltrierte, in Äther unlösliche, hellgelbe Niederschlag = 0.1780 g färbte sich an der Luft unter Zersetzung und Jod-Ausscheidung rasch dunkel und verpuffte beim Erhitzen unter Ausstoßung einer Joddampf-Wolke. Er besteht keinesfalls aus Äthylen-diisocyanat oder Äthylenjodid.

α -Phenyl-propylen. [I¹ \leftrightarrow I²][Jod \leftrightarrow carbonimido]-1-propylbenzol⁹⁾, J. C₉H₁₀.N:CO: Man wägt in ein Schliffgefäß absolut trocknes Silbercyanat ein und überschichtet dieses mit etwas weniger als 2 Äquiv. gepulvertem Jod. Nachdem man zu den Substanzen bei -80° Äther kondensiert hat, wird das Gefäß verschlossen und in einer Kältemischung von -40° unter Durchmischen so lange stehen gelassen, bis der größte Teil des festen Jods verschwunden ist. Hierauf wird mittels einer aufgeschliffenen Burette wegen der starken Reaktionswärme tropfenweise unter ständiger Bewegung des Gefäßes pro 2 Äquiv. Jod 1 Äquiv. Phenyl-propylen zugegeben und das Reaktionsgemisch so lange unter Durchschütteln bei -40° gehalten, bis die Lösung nur mehr blaß gelb ist, was in etwa 1/2 Tag erreicht wird. Die dann vollständig umgesetzte Lösung hinterläßt nach der Filtration und dem Verjagen des Äthers als Rückstand das Anlagerungsprodukt von Jod-oxycyan an Phenyl-propylen mit wenig Verunreinigungen als gelbes Öl.

Menge der angewandten Reagenzien: 35 g Silbercyanat (ber. 30.0 g), 50 g Jod (ber. 50.8 g), 24 g Phenyl-propylen (ber. 23.6 g) und ca. 50 ccm über Natrium dest. Äther.

Bei der fraktionierten Destillation des Rohproduktes im Vakuum ging zunächst etwas unverändertes Phenyl-propylen über, dann bei höherer Temperatur mit den ersten Anteilen des Anlagerungsproduktes durch Zersetzung gebildetes Jod. Der Hauptanteil destillierte von 150—160° bei einem steigenden Druck von 5—8 mm Hg. Er bezug nach einer zweiten Rektifikation unter denselben Bedingungen 40 g = 71%. Die Elementaranalyse des Gemisches von Isomeren¹³⁾ stimmte auf die Formel C₁₀H₁₀ONJ. Da es wohl infolge geringer Zersetzungen bei der hohen Temperatur der Destillation nicht gelang, den Druck konstant zu halten, mußte auf Versuche zur Trennung derselben durch frakt. Destillation verzichtet werden. Das [Jod-carbonimido]-propylbenzol stellt bei gewöhnlicher Temperatur ein schwer fließendes, ganz rein sicher farbloses Öl dar, das wegen seiner Schwerflüchtigkeit nicht mehr den von den niederen Isocyanaten her bekannten Geruch zeigt, die Augen nicht reizt und eher ganz schwach angenehm aromatisch riecht. Von Wasser wird es bei gewöhnlicher Temperatur kaum angegriffen. Mit den meisten organischen Lösungsmitteln ist es mischbar.