

## Über die Darstellung des Phenylecyanamids.

Von Dr. Franz Berger.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Dr. J. Habermann an der k. k. technischen Hochschule in Brünn.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1884.)

Vor einigen Jahren veröffentlichte ich eine vorläufige Mittheilung über die Einwirkung des Acetamids auf das Phenylcyanamid.<sup>1</sup> Da sich das Studium dieser Reaction sehr complicirte, so benöthigte ich dafür grössere Quantitäten des letzterwähnten Körpers, deren Präparation nach den bestehenden Vorschriften keine gerade bequeme zu nennen war. Bevor ich nun auf die Abänderung eingehe, welche ich mit Erfolg schon oftmals angewendet habe, sei es mir gestattet, die vorliegenden Methoden und Vorschriften in Betreff ihrer Ausführbarkeit charakterisiren zu dürfen.

Die Methoden zur Darstellung des Phenylecyanamids zerfallen in zwei Gruppen: Die eine beruht auf der Überführung des Anilins durch Chlorcyan in den verlangten Körper, die andere benützt als Zwischenglied den Monophenylsulfoharnstoff, welchen auf irgend eine Art Schwefelwasserstoff zu entziehen ist. Ich habe mich lange Zeit der ersten Methode von Cloëz und Cahours<sup>2</sup> bedient, bin aber einestheils wegen der Giftigkeit des Chlorcyans, welche längeres Arbeiten damit sehr lästig macht, andernteils und besonders wegen der schlechten Ausbeuten, die ganz und gar nicht der folgenden Reactionsgleichung

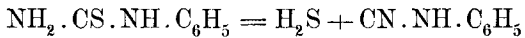


<sup>1</sup> Ber. d. chem. Ges. XIV, 1256.

<sup>2</sup> Ann. Chem. Pharm. 90, 91.

entsprechen, indem kaum die Hälfte der berechneten Menge des Anilins der Gleichung entsprechend umgewandelt wird, davon abgegangen.

Die zweite Methode führt den Monophenylsulfoharnstoff unter Entziehung von Schwefelwasserstoff nach der Gleichung



nahezu quantitativ in Phenylecyanamid über. Es handelt sich also hier um die leichte, bequeme und billige Darstellung von beliebigen Quantitäten des genannten Ausgangsproductes. Auch hier sind zwei Methoden zu unterscheiden, deren eine — Bildung aus Phenylsenföl und Ammoniak nach A. W. Hofmann<sup>1</sup> — für mich wegen der bedeutenden Kosten nicht in Betracht zu ziehen war. Die zweite Gruppe beruht auf der Wechselwirkung zwischen Anilin und Rhodanammonium<sup>2</sup>, unter welchen Vorschriften mir diejenige von Clermont am bequemsten erscheint, insofern sie in kürzester Zeit und mit den geringsten Kosten ein Product liefert, welches man nach einmaligem Krystallisiren aus heissem Wasser als für die meisten Zwecke rein ansprechen kann. Die Ausbeuten betragen stets so viel, als Anilinchlorhydrat in Arbeit genommen war — also 85% der theoretischen — wobei die davon abfiltrirten beträchtlichen Mutterlaugen gar nicht weiter verarbeitet wurden. An dieser Stelle möchte ich nicht verfehlen, auf das eigenthümliche Verhalten des Rhodankaliums gegen die Chlorhydrate der aromatischen Aminbasen im Gegensatze zum Rhodanammonium hinzuweisen: das erstere Salz liefert nämlich unter sonst gleichen Bedingungen die zweifach substituirten Sulfoharnstoffe, welche Reaction bereits vor langer Zeit von A. W. Hofmann<sup>3</sup> aufgefunden wurde und ich später zu bestätigen<sup>4</sup> Gelegenheit hatte.

Für die Darstellung des Phenylecyanamids aus Monophenylsulfoharnstoff kommen nun diejenigen Vorschriften in Betracht,

<sup>1</sup> Jahresber. 1858, 349.

<sup>2</sup> H. Schiff: Ann. Chem. Pharm. 148, 338; C. Liebermann: Eben-  
daselbst 207, 122; Clermont: Compt. rend. 82, 512.

<sup>3</sup> Ann. Chem. Pharm. 70, 142.

<sup>4</sup> Ber. d. chem. Ges. XII, 1854.

welche A. W. Hofmann<sup>1</sup> — Entschwefeln durch Bleioxyd in alkoholischer Lösung — und B. Rathke<sup>2</sup> — Entschwefeln durch Bleioxyd in alkalischer Lösung und nachheriges Ausfällen durch Essigsäure — angegeben haben. Wenn ich nun auch der letzteren Vorschrift den Vorzug gebe, so leidet sie an einem bedeutenden Mangel, nämlich an der Anwendung des Bleioxydes. Man ist stets genöthigt, einen bedeutenden Überschuss — etwa das Doppelte — zu nehmen, bis die Entschweflung beendet und ist ausserdem beim Arbeiten mit grösseren Quantitäten in der unangenehmen Lage, die stark alkalische Flüssigkeit öfter vom Schwefelblei abfiltriren zu müssen. Ich habe daher diese Darstellungsweise dahin abgeändert, dass ich auf den in der alkalischen Lösung befindlichen Sulfoharnstoff Bleihydroxyd — ich möchte sagen in statu nascendi — einwirken lasse. Zu diesem Zwecke wird der Monophenylsulfoharnstoff in starker überschüssiger Kalilauge (30%iger) unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und mit einer ziemlich concentrirten heissen Lösung von Bleizucker in Wasser nach und nach versetzt, wobei nach jedesmaligem Ein-giessen tüchtig durchzuschütteln ist.

Die Anwendung des neutralen Bleiacetats  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3\text{aq}$  gewährt den Vortheil, dass man mit genau berechneten Mengen ausreicht (ich verwende stets auf 50 Grm. des zu entschwefelnden Sulfoharnstoffes 125 Grm. krystallisirten Bleizucker statt der berechneten 124.6 Grm.). Überdies ist die alkalische Lösung selbst Indicator genug, ob die Entschweflung bereits beendet, denn ich habe stets bemerkt, dass selbst der reinste Monophenylsulfoharnstoff sich unter Braunfärbung löst; ist daher die Operation durch Zusatz der berechneten Menge von Bleizucker zu Ende geführt, so ist auch die über dem Schwefelblei stehende Flüssigkeit farblos geworden. Ein zweiter Vortheil bei dieser Abänderung ist endlich auch der, dass durch die freiwerdende Essigsäure des Bleiacetats bereits ein beträchtlicher Theil des Alkalis abgestumpft ist, so dass dann bei weitem weniger von dieser Säure zur Ausfällung des Phenylecyanamides benöthigt wird. Dabei ist nur zu beachten, dass die abfiltrirte alkalische Flüssigkeit voll-

---

<sup>1</sup> Ber. d. chem. Ges. III, 266.

<sup>2</sup> Ebendasselbst XII, 773.

kommen erkaltet ist und auch keine namhafte Erwärmung beim Absättigen erleidet. Das ausgefällte Cyanamid wird filtrirt und stark gepresst, in diesem Zustande fühlt es sich fettig an, lässt sich sehr leicht pulvern und entspricht der Formel  $C_7H_6N_2 + 3aq$ . Auch die Ausbeuten nach diesem Verfahren sind zufriedenstellend, denn sie schwanken zwischen 75—80% der berechneten. Das so erhaltene Phenylecyanamid — es wurde bereits mehr als 1 Kgr. Monophenylsulfoharnstoff verarbeitet — zerfließt im Vacuum über Schwefelsäure, um nach 2—3 Tagen eine zähe, teigartige Consistenz anzunehmen. Erst in diesem Zustande unterziehe ich es der Einwirkung des Acetamids, über welche Reaction ich in kürzester Zeit ausführlich berichten zu können hoffe.

---