

## 186. A. W. Hofmann: Ueber die aromatischen Cyanate.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium, LV. Vorgetr. vom Verf.)

Die einzige dieser Klasse angehörige Verbindung, welche man einigermaassen studirt hat, ist das Phenylcyanat. Vor etwa 20 Jahren habe ich diesen Körper in einer sehr complexen Reaction aufgefunden, indem ich eine Substanz, die ich damals mit dem Namen Oxamelanil oder Melanoximid\*) bezeichnete, und die man heutzutage als Oxalyldiphenylguanidin auffassen würde, der trocknen Destillation unterwarf. Das Phenylcyanat — ich nannte den Körper damals Anilocyansäure — bildet sich hierbei in nur ganz geringer Menge; ich habe niemals mehr als einige Gramme in meinem Besitz gehabt und nur den scharf ausgesprochenen Eigenschaften des Körpers ist es zu danken, dass ich im Stande war ihn richtig zu interpretiren.

Acht Jahre später bin ich diesem Körper von Neuem begegnet. Nachdem ich gefunden hatte, dass sich der Diphenylsulfoharnstoff unter dem Einfluss des Phosphorsäureanhydrids in Anilin und Phenylsenföl spaltet, lag der Gedanke nahe, diese Reaction für die Darstellung des Phenylcyanats zu verwerthen und diesen Körper durch Destillation des normalen Diphenylharnstoffs mit wasserfreier Phosphorsäure zu gewinnen.\*\*)

In der That lässt sich denn auch auf diese Weise Phenylcyanat darstellen. Man braucht trocknes Diphenylcarbamid nur mit Phosphorsäure zu erwärmen, um alsbald den furchtbaren Geruch des Cyanats wahrzunehmen; werden beide Körper mit einander destillirt, so sieht man das Phenylcyanat in farblosen Tropfen übergehen. Als aber der Versuch in etwas grösserem Maasstabe angestellt wurde, erwies sich die Ausbeute so klein, dass ich diesen Process mehr als eine Bildungsweise denn als eine Darstellungsmethode betrachten musste. —

Die Versuche über die Senföle haben mich in letzter Zeit zu einem einfachen Verfahren geführt, das Phenylcyanat und seine Homologen darzustellen.

In einer früheren Mittheilung\*\*\*) habe ich auf die Leichtigkeit aufmerksam gemacht, mit der sich die Senföle ein Mol. Alkohol zulegen. Phenylsenföl mit Alkohol längere Zeit erhitzt, liefert das schön krystallisirte halbgeschwefelte Phenylurethan, welches für sich, oder besser mit Phosphorsäureanhydrid destillirt, sich wieder in seine Componenten, nämlich in Alkohol und Phenylsenföl spaltet.

\*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm., LXXIV, 9.

\*\*) Hofmann, Lond. R. S. Proc. IX, 275.

\*\*\*) Hofmann, Diese Berichte Jahrg. II, S. 116.

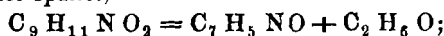
Sollte man, wenn man im Sinne dieser Erfahrung das normale Phenylurethan mit Phosphorsäure der Destillation unterwarf, nicht Phenylcyanat erhalten können?

#### Versuche in der Phenylreihe.

*Phenylurethan.* Das Phenylurethan ist bekannt. Ich habe dasselbe schon bei der oben angeführten Untersuchung des Phenylcyanats erhalten. Behandelt man diesen Körper mit Methyl-, Aethyl- oder Amylalkohol, so entstehen die Phenylurethane der Methyl-, Aethyl- und Amylreihe. \*) Später ist das Phenylurethan der Aethylreihe, der Phenylcarbaminsäure-Aethyläther, eingehend von den HH. Wilm und Wischin \*\*) untersucht worden, welche diesen Körper durch die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf das Anilin erhalten haben.

Ich habe die Versuche der HH. Wilm und Wischin wiederholt und kann die Angaben derselben vollkommen bestätigen. Der auf diese Weise entstehende Körper ist identisch mit dem früher von mir erhaltenen. Der Schmelzpunkt des mehrfach umkrystallisirten Körpers wurde zu  $51^{\circ}$  gefunden. Die HH. Wilm und Wischin geben  $51.5-52^{\circ}$  an. Der Siedepunkt lag bei  $237^{\circ}$ , wie ihn die genannten Beobachter fanden.

Die HH. Wilm und Wischin geben an, der Phenylcarbaminsäure-Aethyläther — sie nennen ihn Carbanilidsäure-Aether — sei unzersetzt flüchtig. Ich finde, dass bei der Destillation allerdings der grössere Theil unzersetzt übergeht, ein Theil aber sich in Phenylcyanat und Alkohol spaltet,



also ganz im Sinne der Auffassung, zu der mich das Studium des halbgeschwefelten Phenylurethans geführt hatte. — Bei der Destillation entsteht alsbald der mir noch aus früherer Zeit wohl bekannte Geruch des Phenylcyanats, den in der That auch die HH. Wilm und Wischin beobachtet haben, denn sie sagen von dem Carbanilidsäure-Aether: „die Dämpfe dieses Körpers reizen die Augen stark zu Thränen, riechen aber verdünnt entfernt nach Bittermandelöl.“ Was die HH. Wilm und Wischin gerochen haben, war das Phenylcyanat. Lässt man das Gemenge von Phenylcyanat und Alkohol, welches man neben viel unzersetztem Phenylurethan bei der Destillation des letzteren erhält, 24 Stunden stehen, so ist der Geruch des Cyanats verschwunden; Cyanat und Alkohol haben sich wieder zu Phenylurethan vereinigt.

Nach diesen Beobachtungen über das Verhalten des Phenylurethans unter dem Einfluss der Wärme liess es sich kaum mehr be-

\*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm., LXXIV., 16.

\*\*) Wilm und Wischin, Ann. Chem. Pharm., CXLVII., 157.

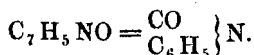
zweifeln, dass man mit Phosphorsäureanhydrid das Phenylcyanat erhalten müsse.

Der Veruch hat diese Erwartung in erfreulichster Weise bestätigt.

*Phenylcyanat.* Erhitzt man ein Gemenge von Phenylurethan mit wasserfreier Phosphorsäure, so destillirt eine reichliche Menge farbloser, das Licht in auffallender Weise stark brechender Flüssigkeit von stechendem, die Augen zu Thränen reizendem Geruch. Diese Flüssigkeit ist Phenylcyanat, welches nur noch einmal destillirt zu werden braucht, um als reiner Körper erhalten zu werden. Die Ausbeute ist wie bei allen Operationen in der aromatischen Reihe, bei denen das Phosphorsäureanhydrid eine Rolle spielt, keineswegs die theoretische aber doch eine der Theorie nahe kommende.

Die Auffindung einer einfachen Methode das Phenylcyanat darzustellen, war mir aus mehr als einem Grunde erwünscht. Zunächst bin ich jetzt im Stande, den Siedepunkt des Körpers genauer anzugeben. Derselbe liegt bei  $163^{\circ}$ . Bei der früheren Bestimmung, für welche nur wenige Gramme angewendet werden konnten, war derselbe zu  $178^{\circ}$  gefunden worden.

Das specifische Gewicht des Phenylcyanats ist bei  $15^{\circ}$  1.092. Die Dampfdichte wurde im Anilindampfe bestimmt. Die gefundene Zahl bestätigt die schon früher durch die Analyse festgestellte Formel



Gasvolumgewicht	Theorie	Versuch
auf Wasserstoff bezogen . . . . .	59.5	58.9
auf Luft bezogen . . . . .	4.13	4.09.

Was das Verhalten des Körpers zu anderen Substanzen anlangt, so darf ich auf meine frühere Abhandlung verweisen. Mit Wasser entsteht neben Kohlensäure Diphenylcarbauid; mit den Alkoholen zusammengebracht, reproducirt er Urethane; mit Ammoniak und seinen Derivaten vereinigt er sich alsbald zu einer unabsehbaren Mannigfaltigkeit von Harnstoffen. Aber auch anderen Verbindungen gegenüber zeigt er eine bemerkenswerthe Reactionsfähigkeit. Noch will ich erwähnen, dass mir der Besitz einer grösseren Menge von Phenylcyanat Gelegenheit gegeben hat, das schon früher\*) wahrgenommene Verhalten des Körpers zum Triäthylphosphin von Neuem zu beobachten. Taucht man einen mit Phosphorbasis befeuchteten Glasstab in eine grössere Menge von Phenylcyanat, so erfolgt nach einigen Augenblicken eine heftige Wärmeentwicklung und die ganze Masse erstarrt zu prächtigen Krystallen.

Das Hauptproduct, welches sich in dieser Reaction bildet, ist ein im Wasser unlöslicher, in siedendem Alkohol nicht ganz leicht lös-

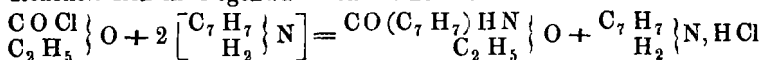
\*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm., Suppl. I. 57.

licher und beim Erkalten in feinen Prismen krystallisirender Körper, welcher bei einer schon früher angestellten Analyse die Zahlen des cyansauren Phenyls geliefert hat, also wohl als Phenylcyanurat betrachtet werden kann. Ich möchte aber die Frage offen lassen, ob diese Substanz mit einer der beiden bereits bekannten Phenylcyanurate, von denen das eine durch die Einwirkung des Chlorcyans auf Phenol,\*) das andere aus dem Triphenylmelamin entsteht,\*\*) identisch ist. Einer eingehenden Untersuchung dieses Körpers, so wie der Nebenproducte, welche sich in der in Frage stehenden Reaction bilden, steht jetzt, da das nöthige Material vorhanden ist, keine Schwierigkeit im Wege.

Noch mögen hier einige Bemerkungen über die Homologen des Phenylcyanats Platz finden.

#### Versuche in der Tolyreihe.

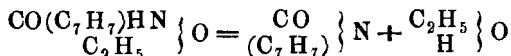
*Tolyurethan.* Der Chlorkohlensäure-Aether wirkt mit der allergrössten Heftigkeit auf das Tolidin ein, so dass es zweckmässig ist die Reaction sich in Gegenwart von Aether vollziehen zu lassen.



Der von dem chlorwasserstoffsauren Tolidin abfiltrirte Aether hinterlässt beim Verdampfen das Tolyurethan als ein aromatisches Oel, welches nur schwierig, in der Regel erst nach längerem Verweilen in einer Kältemischung erstarrt.

Das Tolyurethan ist in Wasser unlöslich; es löst sich dagegen in Alkohol und Aether mit Leichtigkeit. Aus ersterem krystallisirt es in schönen langen Prismen, die schon bei 52° schmelzen.

*Tolycyanat.* Bei der Destillation für sich, verhält sich das Tolyurethan wie das Phenylurethan, indem der grössere Theil unzersetzt übergeht, ein kleinerer Theil aber sich in Tolycyanat und Alkohol spaltet.



Findet die Destillation bei Gegenwart von wasserfreier Phosphorsäure statt, so wird der Alkohol fixirt und das Tolycyanat destillirt im nahezu reinen Zustande. Es bedarf in der That nur noch einer Rectification um es vollkommen rein zu erhalten. Das Tolycyanat ist eine farblose Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen und heftigem, die Augen zu Thränen reizenden Geruch, welche bei 185° siedet.

Bei der Dampfdichtebestimmung im Anilindampf ergaben sich folgende Zahlen:

\*) Hofmann, diese Berichte, Jahrg. III. 275.

\*\*) Hofmann, diese Berichte, Jahrg. III. 274.

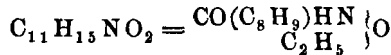
	Theorie	Versuch	
		I.	II.
Gasvolumgewicht			
auf Wasserstoff bezogen . . . . .	66.5	64.6	65.7
auf Luft bezogen . . . . .	4.61	4.48	4.56.

Gegen Wasser und seine Derivate, ebenso wie gegen Ammoniak und seine Abkömmlinge, verhält sich das Tolylycyanat wie das Phenylcyanat. Bei der Behandlung mit Wasser entsteht unter Kohlensäureentwicklung Ditolylharnstoff, mit den Alkoholen bilden sich die Urethane, mit Ammoniak und den Aminen entsteht die Gruppe der substituirten Harnstoffe. Triäthylphosphin bewirkt dieselbe Umbildung wie bei der Phenylverbindung; die Metamorphose erfolgt indessen etwas weniger schnell. Das gebildete sehr schön krystallisirende Product soll auch noch näher untersucht werden.

#### Versuche in der Xylylreihe.

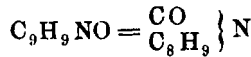
Die Erscheinungen verlaufen genau wie in der Phenyl- und Tolylylgruppe. Das Xylidin ist indessen entschieden träger, als das Anilin und Toluidin.

Das *Xylylurethan*



krystallisirte in schönen Nadeln, welche bei 58° schmelzen.

Das *Xylylcyanat*



ist eine wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit von schwachem, die Augen nur wenig reizendem Geruch. Der Siedepunkt liegt bei 200°. Die Dampfdichte wurde im Anilindampfe genommen.

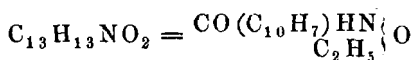
Gasvolumgewicht	Theorie	Versuch
auf Wasserstoff bezogen . . . . .	73.5	74.69
auf Luft bezogen . . . . .	5.10	5.18.

Bei dem Xylylcyanate erweist sich die Reactionsfähigkeit, welche bei den entsprechenden Gliedern der Phenyl- und Tolylylreihe so entschieden auftritt, schon wesentlich abgeschwächt. Die Verbindungen, welche bei dem Phenyl- und Tolylylcyanat fast augenblicklich erscheinen, bilden sich mit dem Xylylcyan oft erst nach Verlauf von Tagen. Selbst mit dem Triäthylphosphin erstarrt das Xylylcyanat nur langsam.

#### Versuche in der Naphtylreihe.

*Naphtylurethan.* Es wurde, der Bildung der übrigen hier beschriebenen Urethane analog, durch die Einwirkung des Chlorkohlensäure-Aethers auf das Naphtylamin gewonnen. In Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher, daraus in Nadeln krystallisirender Körper, III/1/42

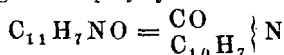
welcher bei 79° schmilzt. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel



ausgedrückt.

*Naphtylcyanat.* Ueber diese Verbindung liegen bereits einige kurze Angaben vor. Nachdem ich gefunden hatte, dass das Diphenylcarbamid bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid etwas Phenylcyanat liefert, hat Hr. Vincent Hall\*) in meinem Laboratorium den analogen Versuch in der Naphtylreihe angestellt, aber nur eine noch geringere Menge der entsprechenden Naphtylverbindung erhalten. Die Bildung des Naphtylcyanats auf dem angedeuteten Wege war jedoch festgestellt.

Bei der Destillation des Naphtylurethans mit wasserfreier Phosphorsäure wird das Naphtylcyanat in reichlicher Menge erhalten. Es ist eine farblose, schon etwas schwer bewegliche Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei 269—270° liegt. Der Dampf des Körpers besitzt noch den stechenden Geruch, welcher den Cyanaten eigenthümlich ist; bei gewöhnlicher Temperatur aber ist das Naphtylcyanat fast geruchlos. Die Zusammensetzung des Naphtylcyanats wird durch die Formel



ausgedrückt; ich habe mich aber begnügt, diese Formel durch die Reactionen des Körpers festzustellen. Angesichts des Verhaltens zum Wasser und Ammoniak sammt seinen Derivaten, konnte über die Natur der Verbindung kein Zweifel obwalten. Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit welcher sich alle diese Reactionen bei der Naphtylverbindung vollziehen. Das Naphtylcyanat arbeitet mit ungleich grösserer Schnelligkeit und Präcision als der analoge Xylylkörper, dies zeigt sich ganz besonders bei der Einwirkung des Triäthylphosphins, welches das Cyanat der Naphtylreihe fast augenblicklich zum Erstarren bringt.

Schliesslich sage ich Hrn. F. Hobrecker für seine thatkräftige Hilfe bei Anstellung der beschriebenen Versuche meinen besten Dank.

### 187. A. W. Hofmann: Vorlesungsversuche.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium, LVI. Vorgetr. vom Verf.)

Indem ich, im Sinne eines früher gemachten Vorschlags\*\*), mir erlaube, der Gesellschaft einige neuere didaktische Erfahrungen mitzutheilen, welche ich in den letzten Monaten gesammelt habe, kann ich

\*) Vincent Hall, Lond. R. S. Proc. IX. 365.

\*\*) Diese Berichte Jahrg. II., 267.