

in dem bei 100° beobachteten Schwefelkohlenstoffgase zwischen den Kohlepolen über, ohne dass die geringste Volumveränderung des Gases wahrnehmbar wäre. Eine dem Kohlenoxyd entsprechende Schwefelverbindung wird also auch unter diesen Bedingungen nicht gebildet.

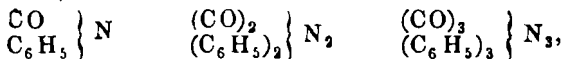
**79. A. W. Hofmann: Isodicyansäure-Aether, Verbindungen, welche zwischen den Cyansäure- und den Cyanursäure-Aethern in der Mitte liegen.**

(Aus dem Berliner Univ. Laboratorium LXXI; vorgetr. vom Verf.)

Im Laufe des verflossenen Sommers habe ich der Gesellschaft Mittheilung gemacht\*) über eine seltsame Umbildung des Phenylcyanats durch die Einwirkung des Triäthylphosphins, welche bereits mehrfach Gegenstand meiner Versuche gewesen ist. Schon vor vielen Jahren\*\*) hatte ich beobachtet, dass sich das flüssige Phenylcyanat bei der Berührung mit einem Tropfen Phosphorbase in eine starre krystallinische Substanz verwandelt, von gleicher Zusammensetzung wie das Cyanat. Ich hatte diesen Körper damals einfach als Phenylcyanurat angesprochen. Die Darstellung einer grösseren Menge dieser schön krystallisirten Verbindung aus dem mittlerweile leicht erreichbar gewordenen Phenylcyanat hatte mich in den Stand gesetzt, dieselbe mit den ebenfalls mittlerweile auf anderen Wegen gewonnenen Phenylcyanuraten sorgfältig zu vergleichen, und es hatte sich hierbei das überraschende Resultat ergeben, dass die aus dem Phenylcyanat entstandene Substanz, sowohl von dem unter den Zersetzungsproducten des Triphenylmelamins auftretenden Phenylcyanurat, als auch von dem durch die Einwirkung des Cyanchlorids auf das Phenol gebildeten Phenylisocyanurat verschieden ist. Ein Blick auf die Schmelzpunkte der drei Substanzen enthüllt alsbald deren absolute Verschiedenheit.

	Schmelzpunkt
Phenylcyanurat . . . . .	260°
Phenylisocyanurat . . . . .	224°
Aus Phenylcyanat entstandene Verb.	175°.

Ich bemerkte, als ich im vorigen Sommer der Gesellschaft über diese letztere Verbindung berichtete, dass ich geneigt sei, sie als ein zwischen dem Cyanat und Cyanurat in der Mitte liegendes Dicyanat zu betrachten,



ohne aber im Stande zu sein, diese Auffassung durch irgend welche Beobachtungen stützen zu können.

\*) Hofmann, diese Berichte III, 765.

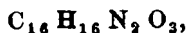
\*\*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. I, 57.

Bei neuen Versuchen, welche in letzter Zeit mit dem fraglichen Körper angestellt wurden, habe ich mich vor Allem bemüht für die Beurtheilung dieser Auffassung bestimmtere Anhaltspunkte zu gewinnen.

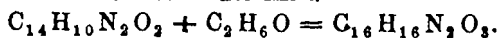
Der Versuch, die Dampfdichte der Verbindung zu nehmen, scheiterte. Sie ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Bei der Destillation, welche kaum einer sehr hohen Temperatur bedarf, verwandelt sich der starre Körper wieder in flüssiges Phenylcyanat, und die Frage, wie viele Moleculc des letzteren zu seinem Aufbau gedient hatten, lässt sich also auf diese Weise nicht entscheiden. Bei dieser Gelegenheit wurde ein eigenthümliches Verhalten des bei dem Versuche überdestillirten Cyanats beobachtet. Nach Verlauf von 24 Stunden war dieses Cyanat wieder in die starre Verbindung übergegangen und zwar so vollständig, dass nicht einmal der heftige Geruch des flüssigen Körpers mehr wahrzunehmen war. Ich schrieb diese Wirkung der Gegenwart unzersetzt übergegangener Substanz in dem Destillate zu, und versuchte deshalb Cyanat, welches sich Monate lang unverändert flüssig erhalten hatte, durch Einwerfen einiger Krystalle der Verbindung zu polymerisiren. Der Erfolg war keineswegs der erwartete, obwohl die Gegenwart der Krystalle die Erstarrung einzuleiten schien, so war doch selbst nach wochenlanger Berührung noch immer ein Theil des flüssigen Cyanats unverändert geblieben.

*Diphenylallophansäure-Aethyläther* Die Frage, welche man durch Bestimmung der Dampfdichte vergeblich zu entscheiden angestrebt hatte, fand eine sehr einfache Beantwortung als das Verhalten des krystallinischen Körpers zu verschiedenen Lösungsmitteln untersucht wurde. Schon bei der Reinigung zum Zweck der Analyse hatte es sich herausgestellt, dass hierzu nur Aether verwendet werden kann. Alle anderen Lösungsmittel, zumal die Alkohole, verändern die Substanz. Auch in Aether löst sie sich nur äusserst wenig und erst nach längerem Kochen. Durch Abkühlen und Verdampfen der Lösung erhält man sehr dünne, schön irisirende Blättchen, welche den Körper im Zustande der Reinheit darstellen. Versucht man die Krystalle in Alkohol zu lösen, so bleibt, wie gross der Ueberschuss des angewendeten Alkohols auch sei, ein Theil der Krystalle Stunden lang in der siedenden Flüssigkeit ungelöst. Plötzlich aber wird die Flüssigkeit klar; lässt man nunmehr erkalten, so scheiden sich feine Nadeln aus, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol rein erhalten werden. Die Krystalle sind schwerlöslich in Aether, unlöslich in Wasser. Unterscheiden sie sich von dem ursprünglichen Körper bereits durch Form und Löslichkeit in Alkohol, so ist auch der niedrige Schmelzpunkt (98°) ein Beweis, dass eine wesentliche Veränderung eingetreten ist.

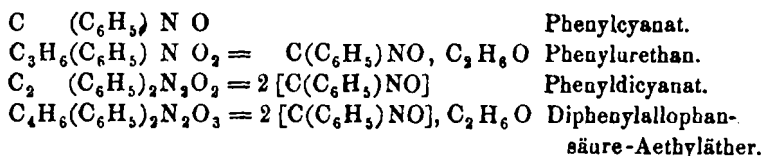
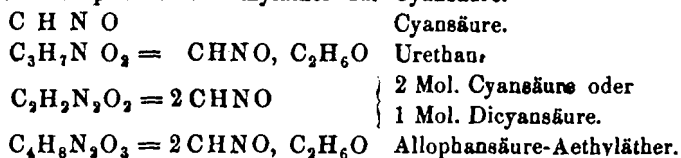
Die Analyse der Krystalle führt zu der Formel



welche sich aus 2 Mol. Phenylcyanat und 1 Mol. Aethylalkohol zusammensetzt. Man darf also wohl mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass das polymere Cyanat in der That ein Dicyanat ist, und dass die neue Verbindung einfach dadurch entsteht, dass das Molecul des Dicyanats ein Molecul Alkohol fixirt.



Das Dicyanat würde sich also ganz ähnlich verhalten wie das unpolymersirte Cyanat, welches ebenfalls 1 Mol. Alkohol zu fixiren im Stande ist, um seinerseits ein Urethan zu bilden. Ueber die Natur der Alkoholverbindung des Dicyanats dürfte kaum ein Zweifel walten. Wie immer man sich die Elemente in derselben gruppirt denken mag, es ist klar, dass dieselbe zu dem ursprünglichen flüssigen Cyanat in derselben Beziehung steht, wie der von Liebig und Wöhler entdeckte allophansaure Aethyläther zur Cyansäure.



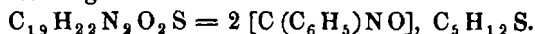
Bei der Destillation spaltet sich der Diphenylallophansäure-Aethyläther in seine näheren Bestandtheile, Alkohol und Phenyldicyanat, welches fast vollständig in einfaches Cyanat übergeht.

*Diphenylallophansäure-Methyläther.* Schöne schwerlösliche Krystallnadeln, die leicht rein darzustellen sind. Man erhält sie durch Auflösen des Dicyanats in Methylalkohol und Umkrystallisiren aus Alkohol. Der Schmelzpunkt der Verbindung ist bemerkenswerth. Derselbe liegt bei  $231^{\circ}$ , also um nicht weniger als  $133^{\circ}$  höher als der der Aethylverbindung.

*Diphenylallophansäure-Amyläther.* Die Verbindung wird durch Auflösen von Dicyanat in Amylalkohol erhalten. Farblose, geruchlose, in Wasser unlösliche, in Aether und in Alkohol leicht lösliche Krystalle, Schmelzpunkt  $58^{\circ}$ . Die Verbindung bleibt oft lange flüssig.

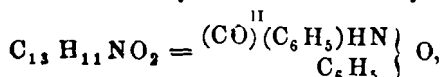
*Geschwefelter Diphenylallophansäure-Amyläther.* Es schien von Interesse, zu ermitteln, ob das Dicyanat auch ein Mercaptan fixiren würde. Der Versuch wurde in der Amylreihe ausgeführt. Bei  $100^{\circ}$  wirken Phenyldicyanat und Amylmercaptan nicht auf einander ein, auch nicht bei  $120^{\circ}$ ; allein durch mehrstündige Digestion bei  $160^{\circ}$  löst sich das Dicyanat in dem Mercaptan zu einer zähen Flüssigkeit

auf, welche nach und nach zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt stellt die neue Verbindung lange biegsame geruchlose Nadeln dar, welche schon bei 70° schmelzen. In Wasser ist der Körper unlöslich. Die Analyse zeigte die erwartete Zusammensetzung

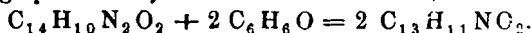


*Einwirkung des Phenols auf das Phenylcyanat.* Zur Vervollständigung dieser Beobachtungen habe ich versucht auch den Phenyläther des Dicyanats zu bereiten. Bei 100° wirken beide Substanzen nicht auf einander, allein bei 150° tritt die Umbildung ein; sie verlief aber nicht in dem erwarteten Sinne.

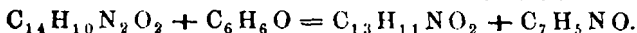
In einem ersten Versuche wurde gerade so verfahren wie bei der Darstellung der Methyl-, Aethyl- und Amylverbindung. Zu dem Ende wurde das Dicyanat mit einem Ueberschusse von Phenol in ätherischer Lösung digerirt. Nach Verlauf einiger Stunden waren schöne Nadeln entstanden, schwerlöslich in Wasser, in Berührung mit siedendem Wasser schmelzend, leichtlöslich in Alkohol. Schmelzpunkt der trockenen Krystalle bei 122°. Die Analyse zeigte, dass diese Krystalle nichts anderes waren, als Phenylcarbaminsäure-Phenyläther,



offenbar entstanden durch Spaltung des Dicyanats und Einigung der beiden abgespaltenen Cyanatmolecule mit Phenol.



Der Versuch wurde nun in der Art wiederholt, dass genau abgemessen 1 Mol. Dicyanat und 1 Mol. Phenol, gleichfalls in ätherischer Lösung, einige Stunden lang bei 150° digerirt wurden. Aber auch jetzt war die gesuchte Verbindung nicht gebildet worden; auch in diesem Falle war nur Phenylcarbaminsäure-Phenyläther entstanden, unter Freiwerden der einen Hälfte des Phenylcyanats, welches sich beim Oeffnen alsbald durch seinen Geruch bemerklich machte.



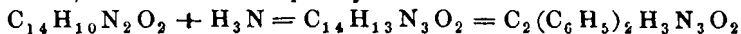
Ich hatte den Phenylcarbaminsäure-Phenyläther schon vor vielen Jahren einmal direct aus Phenylcyanat und Phenol dargestellt, damals aber wegen mangelnden Materials nur unvollkommen untersucht. Um jeden Zweifel zu verbannen, habe ich den Körper bei dieser Gelegenheit noch ein Mal direct durch Behandlung von Phenylcyanat mit Phenol bereitet. Die so gebildete Verbindung besitzt natürlich genau dieselben Eigenschaften, wie die aus dem Dicyanat gewonnene.

Obwohl die hier mitgetheilten Beobachtungen die Stellung des aus dem Cyanat entstandenen Polymeren mit hinreichender Schärfe bezeichnen, so habe ich doch noch einige weitere Versuche angestellt welche die Auffassung desselben als Dicyanat unzweifelhaft bestätigen.

Gerade so wie das Alkoholmolecul durch Fixirung von 1 oder 2 Mol. Cyansäure, beziehungsweise in Urethan oder Allophansäure-Aether übergeht, so liefert das Ammoniak, unter dem Einflusse von 1 oder 2 Mol. Cyansäure, Harnstoff oder Biuret. Bestand die Polymerisirung des Cyanats in der Vereinigung von 2 Cyanatmoleculen, so musste das gebildete Dicyanat durch Fixirung der Ammoniakke die Bildung einer endlosen Reihe substituirtter Biurete veranlassen.

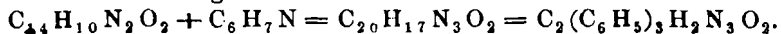
Dies ist nun wirklich der Fall. Ich habe allerdings von der Unzahl der möglichen Verbindungen nur zwei dargestellt.

*Diphenylbiuret.* Uebergiesst man feingepulvertes Dicyanat mit einer Lösung von Ammoniak in Alkohol, so erfolgt die Umwandlung augenblicklich. Das neugebildete Product ist sehr schwerlöslich in Aether, unlöslich in Wasser. In Alkohol löst es sich leichter auf; aus der heiss gesättigten Lösung setzen sich wohlausgebildete Prismen mit pyramidaler Abstumpfung ab, welche bei 165° schmelzen. Die Analyse zeigte, dass diese Prismen in der That eine Zusammensetzung besitzen, welche sie als Diphenylbiuret charakterisirt.



Wenn man statt des Ammoniaks ein Monamin auf das Dicyanat wirken liess, mussten ähnliche, noch höher substituirtte Biurete entstehen. Ich habe mich begnügt, ausser dem Ammoniak noch das Anilin in Anwendung zu bringen, um ein triphenylirtes Biuret zu gewinnen.

*Triphenylbiuret.* Durch längere Digestion von 1 Mol. Dicyanat und 1 Mol. Anilin, auf dem Wasserbade, vereinigen sich beide Substanzen zu einer schönen weissen Krystallmasse. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol werden Prismen mit gerader Endfläche erhalten, welche in hohem Grade den Habitus des Diphenylharnstoffs besitzen, aber schon bei 147° schmelzen, während der Schmelzpunkt des zuletzt genannten Körpers bei 235° liegt. Die Bildung der neuen Verbindung, welche nichts anderes als Triphenylbiuret ist, erfolgt nach der Gleichung

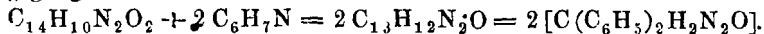


Die Zusammensetzung der vorliegenden Substanz wurde mehrfach und mit besonderer Sorgfalt festgestellt, da in der That ein Triphenylbiuret bereits von Hrn. H. Schiff\*) beschrieben worden ist, der dasselbe in einer etwas complexen Reaction erhalten hat. Eine flüchtige Vergleichung der Eigenschaften beider Substanzen genügt um zu erkennen, dass sie ausser der Zusammensetzung nichts Gemeinschaftliches haben.

Hat man das Dicyanat mit einem Ueberschusse von Anilin zum Sieden erhitzt, so zeigt es sich, dass das zunächst gebildete Triphenyl-

\*) Schiff, diese Berichte III. 651.

biuret noch 2 Mol. Anilin fixirt hat und in Diphenylharnstoff übergegangen ist.



Ich habe die Absicht diese Versuche, bei denen mir, wie bei den früheren, Hr. Friedrich Hübner hat freundlichst assistiren wollen, noch auf den Körper auszudehnen, welcher durch die Polymerisirung des Methylcyanats entsteht.

### 80. A. A. de Aguiar und Al. G. Bayer: Zur Geschichte des Naphtazarins.

(Eingegangen am 17. März.)

Im III. Bande (S. 905) dieser Berichte giebt Hr. C. Liebermann die Darstellung und Beschreibung des Naphtazarins, wobei er jedoch die Frage offen lässt, von welcher der beiden bis jetzt bekannten Modificationen des Dinitronaphtalins dieser Körper herkommt. Da der eine von uns in Besitz einer etwas reichlicheren Menge dieser Verbindungen war, so entschlossen wir uns, diese Frage zu entscheiden. Wir glauben damit keineswegs den Untersuchungen Hrn. Liebermann's vorzugreifen, da es der erwähnten Abhandlung nach nicht scheint, dass von seiner Seite Versuche auf diesem Gebiete fortgesetzt würden.

Die beiden Dinitronaphtaline wurden nach einer, von den bekannten verschiedenen Methode, gereinigt und in einem Zustande von Reinheit angewendet, welchen man durch dieselben nur mit äusserster Mühe und grossem Aufwand von Zeit erlangen kann.

Unser erster Versuch erstreckte sich auf die Modification  $\alpha$ , (in sechsseitigen Nadeln krystallisirt, Schmelzpunkt  $214^{\circ}$ ) und wurden die Verhältnisse so genommen, wie sie Hr. Liebermann nach Roussin's Vorschrift angiebt. Nur das Zink wandten wir in noch kleinerer Menge an, da, wie es uns schien, die Reaction in den meisten Fällen zu weit ging.

Schon beim Eintragen in die  $200^{\circ}$  heisse Schwefelsäure, und beim Lösen, der gezogenen Proben in Wasser, bemerkten wir die Charaktere, welche als dem Naphtazarin zugehörig, angegeben sind. Es sei uns gestattet, an diesem Orte die Darstellung des Naphtazarins mitzutheilen, wie wir sie verfolgten, um die Identität des Produktes mit dem schon bekannten festzustellen.

In die auf  $200^{\circ}$  erhitzte Schwefelsäure wird alles Dinitronaphtalin und dann in kleinen Portionen der Zinkstaub eingetragen, worauf die Temperatur noch etwa 20 Minuten lang konstant erhalten, dann aber die Substanz vom Feuer weggenommen wird. Man trägt, wenn dieselbe erkaltet, in kochendes Wasser ein, worauf man die Flüssigkeit