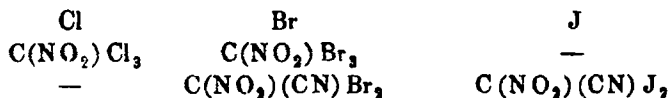


enthaltende Dibromnitroacetonitril auf. Jod wirkt auf die Cyangruppe nicht mehr ein:



32. Edmund Letts aus London: Ueber Isocyanat und Isocyanurat des Benzyls.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium XCII; vorgelegt von Hrn. A. W. Hofmann.)

Die ersten Glieder der Gruppe von Verbindungen, welche man heute zweckmässig als Isocyanate und Isocyanurate bezeichnet, sind von Hrn. Wurtz in der Methyl- und Aethylreihe entdeckt worden; es sind dies die von ihm als Cyansäure- und Cyanursäureaether beschriebenen Verbindungen, welche sich, wie allbekannt, durch die Reaction zwischen metallischen Cyanaten und Sulfovinaten bilden und mit den Elementen des Wassers in Amine und Kohlensäure umsetzen. Erst später entdeckte Hr. Cloëz in der Aethylreihe eine isomere, von ihm mit dem Namen Cyanaetholin benannte Verbindung, welche durch die Einwirkung von Cyanchlorid auf Natriumalkoholat entsteht und mit den Elementen des Wassers in Alkohol und Cyansäure, beziehungsweise die Umbildungsproducte derselben zerfällt, und die man grade im Hinblick auf diese Metamorphose als den wahren Cyansäureaether ansprechen darf. Versuche der HH. A. W. Hofmann und O. Olshausen*), welche der Gesellschaft vor nicht langer Zeit vorgelegen haben, machen es wahrscheinlich, dass die in der letzteren Reaction gebildeten Producte die wahren Cyanursäureaether sind. In der Methylreihe zum wenigsten ist dies auf unzweifelhafte Weise dargethan.

Auch in den aromatischen Reihen liegen bereits zahlreiche Angaben über diese Körpergruppe vor. Was zunächst die Phenylreihe selber angeht, so kennt man Isocyanat und Isocyanurat ebenso wie Cyanurat; aber diesen stellt sich noch die merkwürdige, unter dem Namen Phenylisodicyanat bekannte Verbindung an die Seite, welche bei der Berührung des Phenylcyanats mit Triäthylphosphin entsteht.

Ungleich mannichfaltiger noch gestalten sich die Verhältnisse in den näheren homologen Reihen. In der Toluolreihe arbeitend z. B. wird man einer jeden der in der Phenylreihe bereits bekannten Verbindungen in zwei verschiedenen Exemplaren begegnen, je nachdem sich die Umbildung in dem Benzol-Kern oder in der Methylgruppe

*) Hofmann und Olshausen, diese Berichte 1870, S. 269.

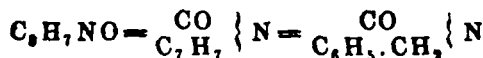
vollzogen. Von den acht hier angedeuteten Körpern sind bis jetzt nur drei dargestellt worden, nämlich das Isocyanat und Isodicyanat des Toluyls von Hrn. Prof. Hofmann*) und endlich das Benzylcyanurat von Hrn. Cannizzaro**).

Einige der zahlreichen, in dieser Gruppe noch vorhandenen Lücken auszufüllen, war zunächst Zweck der folgenden Versuche.

Benzylisocyanat. Uebergiesst man trockenes Silbercyanat mit Benzylchlorid, so erhitzt sich die Mischung und alsbald entwickeln sich aromatische, die Augen unerträglich reizende Dämpfe, deren Geruch nicht zweifeln lässt, dass sich das gesuchte Benzylisocyanat in dieser Reaction bildet.

Zur Darstellung einer grösseren Menge der Verbindung wurden 100 Grm. trockenes Silbercyanat mit 70 Grm. Benzylchlorid in einem Paraffinbade der Destillation unterworfen. Es gingen nur etwa 7—8 Grm. einer farblos durchsichtigen Flüssigkeit von dem bezeichneten durchdringenden Geruch über. Erst als die Operation über freiem Feuer fortgesetzt wurde, begann die Destillation von Neuem. Die nunmehr übergehende schwach gelbgefärbte Flüssigkeit erstarrte in der Vorlage zu einer harten krystallinischen Masse.

Die farblose Flüssigkeit ist Benzylisocyanat; die Untersuchung zeigte indessen, dass demselben noch eine kleine Menge Benzylchlorid beigemischt war. Man versuchte die Reinigung durch Destillation, eine bei der offenbar sehr geringen Verschiedenheit der Siedepunkte beider Körper allerdings nicht leichte Aufgabe. Die Flüssigkeit siedete zwischen 175° und 200° und da der Siedepunkt des Benzylchlorids bei 175° liegt, so hatte man gehofft, in der letzten bei der Rectification erhaltenen Fraction das Benzylisocyanat rein zu gewinnen; allein diese Fraction enthielt immer noch erhebliche Mengen Chlor und da sie sich überdies zusehends in einen krystallinischen Körper verwandelte, so musste auf die Analyse verzichtet werden. Dass man es aber wirklich mit der Verbindung



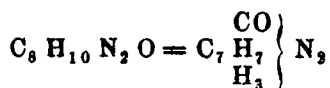
zu thun hatte, ergab sich unzweideutig aus ihren Umbildungen, deren Producte sich ohne Schwierigkeiten reinigen und analysiren liessen.

Monobenzylharnstoff. Wird das unreine Cyanat mit alkoholischem Ammoniak versetzt, so erwärmt sich die Flüssigkeit und gesteht nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei. Werden die Krystalle wieder in der Wärme gelöst und die mit etwas Wasser versetzte Lösung einige Zeit lang zur Entfernung von Benzylchlorid gekocht,

*) Hofmann, diese Berichte 1870, 656.

**) Cannizzaro, diese Berichte 1870, 617.

so krystallisiren beim Erkalten schöne weisse Nadeln von Monobenzylharnstoff

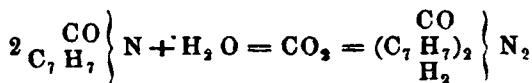


	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	64.0	64.2
Wasserstoff	6.6	6.8

Der Monobenzylharnstoff ist fast unlöslich in kaltem, etwas löslicher in heissem Wasser, sehr löslich in Alkohol. Ich habe vergeblich versucht, ein Nitrat desselben darzustellen; dagegen erhält man mit Salzsäure und Platinchlorid einen unlöslichen Niederschlag. Der Schmelzpunkt liegt bei 144°.

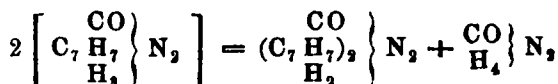
Hr. Cannizzaro*), welcher den Monobenzylharnstoff unter den Producten der Einwirkung des Benzylchlorids auf Cyankalium erhalten hat, beobachtete den Schmelzpunkt 147°.

Dibenzylharnstoff. In hohem Grade charakteristisch für die Isocyanate ist die Umbildung, welche sie unter dem Einflusse des Wassers erleiden. Unter Kohlensäureentwicklung verwandeln sie sich bekanntlich in zweifach substituirte Harnstoffe. Auch das Benzylisocyanat erleidet diese Metamorphose. Wird die Verbindung mit Wasser, in einer Röhre eingeschlossen, ein Paar Stunden lang im Wasserbade erbitzt, so entweicht beim Aufschmelzen Kohlensäure und die auf dem Wasser schwimmende ölige Flüssigkeit erstarrt nach kurzer Zeit zu Krystallen. Diese Krystalle sind Dibenzylharnstoff.



	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	75.0	75.9
Wasserstoff	6.6	6.8

Die Versuchszahlen stimmen, wie man sieht, nur annähernd mit den theoretischen Werthen; ich habe aber den Versuch nicht wiederholt, weil der Dibenzylharnstoff ebenfalls vom Hrn. Cannizzaro**) bereits dargestellt worden ist. Derselbe erhielt ihn nämlich durch Erhitzen des Monobenzylharnstoffs.



Ich habe diesen Versuch mit dem aus dem Benzylisocyanat dargestellten Monobenzylharnstoff wiederholt und genau dieselbe Verbin-

*) Cannizzaro, Gazz. chim. ital. 1871, 41.

**) Cannizzaro, Loc. cit.

ung erhalten, welche sich bei der Behandlung mit Wasser bildet. Es entsteht indessen dabei, von der Zersetzung des Harnstoffs herührend, stets mehr oder weniger Ammoniak und Cyanursäure.

Was die Eigenschaften des Dibenzylharnstoffs anlangt, so will ich noch bemerken, dass er in Wasser unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol ist, aus dem er in schönen, weissen Nadeln krystallisirt. Wie der Monobenzylharnstoff bildet er ein schwer lösliches Platinsalz, dagegen konnten feste Verbindungen mit Salzsäure und Salpetersäure nicht erhalten werden. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 167°.

Phenylbenzylharnstoff. Benzylisocyanat mit Anilin übergossen, erwärmt sich und erstarrt nach dem Erkalten zu einer braunen Krystallmasse, welche man durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Weisse Nadeln, unlöslich in Wasser und Salzsäure, dagegen leicht löslich in Alkohol, bei 168° schmelzend. Sie enthalten

$$C_{14}H_{14}N_2O = C_6H_5 \cdot C_7 \left. \begin{array}{l} CO \\ H_7 \\ H_2 \end{array} \right\} N_2$$

	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	74.3	74.5
Wasserstoff	6.2	6.2

Der gemischte Harnstoff liefert kein krystallisirbares Nitrat, wohl aber ein unlösliches Platinsalz. Beim Erhitzen zeigt der Körper die den Harnstoffen eigenthümliche Spaltung, indem alsbald der heftige Geruch des Benzylisocyanats auftritt.

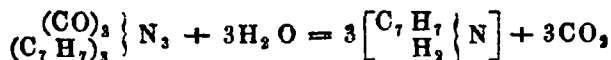
Benzylisocyanurat. Diese Verbindung ist das Hauptproduct der Einwirkung des Benzylchlorids auf das Silbercyanat. Die in dem letzten Stadium der Destillation übergehende Substanz wird mit siedendem Alkohol behandelt, in welchem sie sich langsam löst. Beim Erkalten setzen sich schöne seideglänzende Nadeln ab, welche durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein werden. Die Analyse zeigte, dass diese Krystalle die Zusammensetzung des Benzylisocyanats besitzen. Der hohe Siedepunkt — er liegt so hoch, dass er nicht genau bestimmt werden konnte — und die übrigen physikalischen Eigenschaften charakterisiren das Isocyanurat

$$C_{24}H_{21}N_3O_3 = (C_7H_7)_3 \left. \begin{array}{l} (CO)_3 \\ \end{array} \right\} N_3$$

	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	72.2	72.4
Wasserstoff	5.2	5.4

Die ausserordentlich leichten Nadeln des Isocyanurats sind unlöslich in Wasser, schwierig löslich in Aether, leichter löslich besonders beim Erwärmen in Alkohol. Sie schmelzen bei 157° und sieden bei einer 320° übersteigenden Temperatur.

Mit Alkali geschmolzen, liefert die Verbindung Kohlensäure und Benzylamin, welches durch die Analyse des Platindoppelsalzes identificirt wurde.



Diese Reaction ist charakteristisch für das Isocyanurat.

Es ist bereits oben angeführt worden, dass das Isocyanat allmählich in einen starren Körper übergeht; derselbe ist wahrscheinlich das Isocyanurat; dies ist indessen nur eine Vermuthung.

Der Körper, welchen Hr. Cannizzaro bei der Einwirkung des Cyanchlorids auf den Benzylalkohol erhalten hat und den man seiner Entstehung nach als das Benzylcyanurat ansprechen muss, stimmt in seinen Eigenschaften, soweit dieselben bekannt geworden sind, mit dem von mir beobachteten Isocyanurat überein. Die Schmelzpunkte zumal fallen beinahe zusammen, insofern Hr. Cannizzaro den Schmelzpunkt seiner Verbindung zu 153° gefunden hat. Sind die beiden auf so verschiedenen Wegen gewonnenen Körper isomer oder identisch? Die Untersuchung der Spaltungsproducte der Cannizzaroschen Verbindung unter dem Einflusse der Alkalien, welche Benzylalkohol und Cyanursäure liefern müsste, wird diese Frage entscheiden. Sollten sich beide, wie es fast den Anschein hat, als identisch erweisen, so muss man annehmen, dass das in erster Instanz gebildete Benzylcyanurat im Laufe der Darstellung dieselbe Umbildung erfahren hat, welche die HH. Hofmann und Olshausen *) das Methylcyanurat erleiden sahen, als es sich bei der Destillation im Methylisocyanurat verwandelte.

33. A. Oppenheim: Verwandlung des Terpentins in Gymol. (Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium XCIII; vorgetragen am 12. Febr. vom Verfasser.)

Das Terpentinsöl mit seinen zahlreichen Isomeren gehörte bisher zu den Körpern von unbekannter Constitution. Dass Caillot es bereits 1847 in Terephtalsäure umgewandelt hat, deutet allerdings auf seinen Zusammenhang mit der aromatischen Reihe hin, aber nicht auf die Natur der Seitenketten, und selbst jene Andeutung ist zweifelhafter Art, wenn man die grosse Anzahl anderer Säuren bedenkt, die ebenfalls durch Oxydation des Terpentinsöls erhalten worden sind und deren Natur weniger klar ausgesprochen ist, und wenn man das ganze Verhalten des Terpentinsöls beachtet, welches von aromatischen Kohlenwasserstoffen so wesentlich abweicht. Es lag nahe, das Terpin

*) Loc. cit. sup.