

152. A. W. Hofmann: Umwandlung des Phenylcyanats in Phenylcyanurat.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXX; vorgetragen vom Verfasser.]

Vor vielen Jahren bereits habe ich auf die seltsame Veränderung aufmerksam gemacht, welche das Phenylcyanat unter dem Einflusse des Triäthylphosphins erleidet.¹⁾ Unter lebhafter Wärmeentwicklung entsteht aus dem flüssigen Cyanat eine schön krystallisirende Verbindung, welche bei 175° schmilzt. Ein Tropfen Triäthylphosphin kann eine grössere Menge von Cyanat umwandeln; indessen steht die umgewandelte Menge stets in einem gewissen Verhältnisse zu der des angewendeten Phosphins. Lässt man letzteres auf einen sehr grossen Ueberschuss von Cyanat einwirken, so scheiden sich keine Krystalle aus. Sie erscheinen aber nach einiger Zeit und vermehren sich durch längeres Stehen, ohne dass aber selbst nach Monaten die ganze Flüssigkeit zum Erstarren gekommen wäre.

Als ich zuerst mit dieser Erscheinung bekannt wurde, war ich zu der Annahme geneigt, dass das aromatische Cyanat, den Ueberlieferungen der aliphatischen Cyanate folgend, in ein Cyanurat übergegangen sei. Der Versuch hat aber gezeigt, dass sich der aus dem Cyanat entstehende Körper als ein Dicyanat auffassen lässt, insofern derselbe mit den Alkoholischen Verbindungen eingeht, welche den Allophansäure-Aethern entsprechen. Die Bildungsweise des durch Triäthylphosphin entstehenden Dicyanats, sowie seine Umsetzungen verdienen eine eingehendere Untersuchung, als ihnen bis jetzt zu Theil geworden ist. Ich habe daher, veranlasst zumal durch eine Probe sehr reinen von Hrn. Dr. Hugo Eckenroth dargestellten Phenylcyanats, welches mir Hr. Dr. P. W. Hofmann freundlichst zur Verfügung gestellt hat, diese Versuche wieder aufgenommen. Bei dieser Gelegenheit ist auch der Siedepunkt des Phenylcyanats noch einmal bestimmt worden. Das sehr schöne Präparat (mehrere hundert Gramm) siedete constant bei 166° unter einem Druck von 0.769 m. Meine früheren Versuche hatten den Siedepunkt 63° ergeben.

Es schien vor Allem angezeigt, nach einem Agens für die Polymerisation zu suchen, welches leichter zu beschaffen ist, als das Triäthylphosphin. Ich will aber alsbald bemerken, dass es mir bis jetzt nicht gelungen ist, das Cyanat anders als mit Hülfe der Phosphorbasis in Dicyanat überzuführen. Bei diesen Versuchen sind aber einige Erscheinungen beobachtet worden, welche hier kurz erwähnt werden sollen.

¹⁾ Hofmann, Lieb. Ann. Suppl. I, 57; diese Berichte III, 765 u. IV, 246.

Höhere Temperaturen bis zu 180° und selbst 200° erwiesen sich zunächst ohne Einfluss. Längere Zeit über 200° erhitzt, verändert sich das Cyanat allmählich; es entsteht eine dicke, zähe Flüssigkeit, welche aber keine Neigung zum Krystallisiren zeigte. Anders verhält sich Phenylcyanat beim Erhitzen in Gegenwart von Salzen. Eine bemerkenswerthe Wirkung übt das Kaliumacetat. Als man eine Mischung beider Substanzen in dem Verhältniss von 1 Gew.-Th. des letztgenannten Salzes auf 5 Gew.-Th. des Cyanats 3 Stunden lang auf 100° erhitzt hatte, war der stechende Geruch des Cyanats nahezu vollständig verschwunden und die Flüssigkeit hatte sich in eine strahlige Krystallmasse verwandelt. Ich glaubte schon das Ziel meiner Wünsche erreicht zu haben; allein die Bestimmung des Schmelzpunkts lehrte alsbald, dass eine andere Form der Polymerisation eingetreten war. Statt eines Phenylidcyanats hatte sich ein Phenyltricyanat, ein Phenylcyanurat gebildet.

Entfernt man durch Waschen mit Wasser das Kaliumacetat und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um, so erhält man schöne Nadeln vom Schmelzpunkte 270°, welcher sich bei nochmaligem Umkrystallisiren nicht mehr ändert. Die Analyse zeigte, wie man erwarten durfte, dass die Krystalle dieselbe Zusammensetzung besaßen wie das Phenylcyanat. Letzterem entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
C ₇	84	70.58	70.33	—
H ₅	5	4.20	4.36	—
N	14	11.76	—	11.96
O	16	13.46	—	—
	119	100.00.		

Der hohe Schmelzpunkt wies alsbald auf ein Cyanurat hin. Nun sind aber bereits zwei Phenylcyanurate bekannt. Das eine erhielten wir, Hr. O. Olshausen¹⁾ und ich, als wir gasförmiges Chlorcyan auf Natriumphenylat einwirken liessen. Es schmilzt bei 224°, also wesentlich niedriger als das durch Polymerisation des Phenylcyanats entstehende. Der bei dieser Gelegenheit noch einmal dargestellte²⁾ Körper erwies sich auch in allen übrigen Eigenschaften als völlig verschieden.

Das andere Cyanurat entsteht, wie ich gezeigt habe³⁾, aus den Triphenylmelamin, welches durch Polymerisation des durch Entschwe-

¹⁾ Hofmann und Olshausen, diese Berichte III, 275.

²⁾ Bei dieser Darstellung wurde ein anderer Weg eingeschlagen. Das Natriumphenylat wurde nämlich nicht mit gasförmigem, sondern mit starrem Chlorcyan behandelt. Der Erfolg war ein so günstiger, dass die Einwirkung des starren Chlorcyans auf eine ganze Reihe organischer Verbindungen studirt worden ist; die Ergebnisse sollen später mitgetheilt werden.

³⁾ Hofmann, diese Berichte III, 260.

felung des Monophenylsulfoharnstoffs gebildeten Phenylcyanamids erhalten wird. Der Schmelzpunkt dieses Cyanurats wurde früher zu 264^o gefunden, also nicht sehr weit von demjenigen (270^o) entfernt, welcher dem aus dem Phenylcyanat gewonnenen zukommt. Um diese Differenz auszugleichen, wurde die Entschwefelung des Harnstoffs noch einmal und zwar in etwas grösserem Maassstabe vorgenommen. Das nunmehr erhaltene Cyanurat zeigte in der That, nach mehrfachem Umkrystallisiren, genau den Schmelzpunkt 270^o, so dass ich keinen Anstand nehme, die beiden auf so verschiedenen Wegen gebildeten Körper für identisch zu erklären. Die Differenz in den Schmelzpunktsbeobachtungen ist vielleicht durch den Umstand bedingt, dass, wie aus den neuen umfassenderen Darstellungen erhellt, bei der Entschwefelung des Monophenylsulfoharnstoffs, nicht ein Triphenylmelamin, wie bisher angenommen wurde, gebildet wird, sondern dass ihrer zwei entstehen, wie demnächst gezeigt werden soll.

Das Kaliumacetat ist, wie bereits bemerkt, unter den bisher geprüften Salzen dasjenige, welches die Polymerisation des Phenylcyanats am leichtesten bewerkstelligt. Seine Wirkung ist immerhin gleichfalls eine begrenzte. 1 Gew.-Th. Kaliumacetat und 10 Gew.-Th. Phenylcyanat erstarren bei 100^o selbst nach längerer Digestion nur noch unvollständig. Erhitzt man aber auf 180—200^o, so erfolgt auch in diesem Falle völlige Polymerisation. — Essigsäures Natrium wirkt bei 100^o kaum ein, bei 180^o aber ist die Wirkung derjenigen des Kaliumsalzes nahezu gleich. Wird 1 Gew.-Th. Natriumacetat mit 100 Gew.-Th. Phenylcyanat selbst Tage lang auf 200^o erhitzt, so beobachtet man kaum eine Spur von Krystallen. — Natriumformiat wirkt ungefähr wie Natriumacetat, ebenso Natriumcarbonat. — Natriumsulfat und -phosphat zeigten sich unwirksam; auch Bimstein brachte keine Wirkung hervor. Phenylcyanat mit reinem Cyanurat erhitzt, wurde nicht weiter verändert.

Wird Phenylcyanat und Natriumacetat zu gleichen Moleculen auf eine Temperatur von 260—270^o erhitzt, so erfolgt eine andere Umsetzung, es entsteht eine intensiv gelb gefärbte krystallinische Substanz von basischen Eigenschaften, welche weiter untersucht werden soll.

Hrn. Paul Ehestädt, welcher mich bei diesen Versuchen unterstützt hat, sage ich schliesslich meinen besten Dank.