

aber den zuvor nicht getrockneten in kochendem Wasser suspendirten violetten Körper mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure, so erhält man das ziegelrothe Chinon gleichfalls, und bei gehöriger Vorsicht stickstofffrei. Dieses Chinon wie der ursprüngliche chinhydronartig aussehende Körper geben bei Oxydation mit übermangansaurem Kali reichlich Phtalsäure; beim Ueberleiten über glühenden Zinkstaub aber erhält man namentlich aus der violetten Verbindung ziemlich reichlich ein sehr hoch siedendes, glasig erstarrendes, rothes Destillat. Dasselbe besteht aus mehreren Verbindungen, unter denen ich Dinaphtyl und eine in gelben Rosetten krystallisirende, bei 280° schmelzende und mit schön grüner Fluorescenz in Benzol lösliche Substanz nachgewiesen habe.

Das Condensationsprodukt aus dem Benzolchinon ist in Eisessig schwer, in siedendem Alkohol dagegen leicht mit dunkler Farbe und prachtvoll dunkelblauer Fluorescenz löslich, und schmilzt bei 250° noch nicht. Ueber Zinkstaub destillirt gab es kein Benzol, dagegen einen schwerflüchtigen, flüssigen, neben einem krystallisirten weissen, etwas nach Diphenyl riechenden Körper.

Weitere Daten hoffe ich bald mittheilen zu können.

Berlin. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule.

189. H. Tessmer: Ueber die Verbindungen der Polyalkohole mit dem Phenylcyanat.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 23. März 1885 von Hrn. Liebermann.)

In der Absicht, für die Bestimmung der Zahl der Hydroxyle in Oxyverbindungen ein neues Mittel zu gewinnen, hatte Hr. Professor Liebermann, speciell bei der Fortsetzung seiner Untersuchung des Chinovits, gefunden, dass Phenylcyanat, wie es nach A. W. Hofmann's schönen Untersuchungen mit den monohydrischen, so auch mit den polyhydrischen Alkoholen Glycerin, Erythrit, Mannit und Duleit zusammentritt. Da die entstehenden weissen, unlöslichen Verbindungen möglicherweise auch für die Isolirung und Kenntniss der Zuckerarten Interesse haben konnten, so veranlasste mich Hr. Prof. Liebermann zu einer näheren Untersuchung derselben, deren Ergebnisse ich hier schon jetzt mittheile, da Hr. Prof. Hofmann in No. 4 der Berichte (S. 518) auf in seinem Laboratorium in Gang befindliche, vielleicht in derselben Richtung liegende, Versuche hinweist.

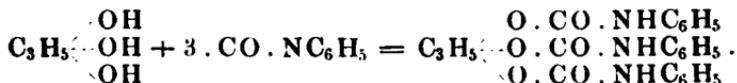
Phenylkarbaminsäureglycerid, $C_3H_5(O \cdot CO \cdot NHC_6H_5)_3$.

Diese Verbindung, und mut. mut. die folgenden, stellt man am zweckmässigsten in der Weise dar, dass man 1 Molekül Glycerin mit 3 Molekülen Phenylcyanat im Kölbchen auf dem vorgewärmten Sandbade rasch zum Sieden erhitzt. Hierbei tritt mit Beginn des Siedens eine Reaktion ein, welche man unter Schütteln und gelindem Erwärmen zu Ende führt. Zu langes Erhitzen wirkt ungünstig, indem sich dabei mehr oder weniger Diphenylharnstoff bildet. Aus der zu einem weissen Brei erstarrten Masse entfernt man durch wenig absoluten Aether oder besser Benzol etwas unangegriffenes Phenylcyanat, nimmt nach Verjagen des Aethers oder Benzols mit kaltem Wasser einen etwaigen Rückhalt an Glycerin fort und krystallisiert aus Alkohol um, wobei man den schwer löslichsten, etwas Diphenylharnstoff enthaltenden Theil entfernt.

Die Verbindung bildet ein weisses, in Chloroform, Aceton und Aether lösliches, in Benzol sehr schwer lösliches, elektrisches Pulver. Von Wasser wird es nur beim Kochen in geringer Menge gelöst, aber sonst nicht verändert. Aus Alkohol erhält man es in feinen Nadelchen, welche bei 160—180° schmelzen und von den grösseren Nadeln etwa beigemischten Diphenylharnstoffs leicht unterscheidbar sind.

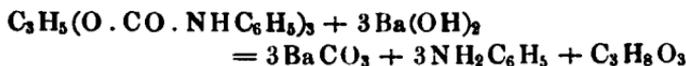
	Gefunden		Ber. für $C_3H_5(OC \cdot ONHC_6H_5)_3$
C	64.15	—	64.14 pCt.
H	5.31	—	5.12 »
N	10.01	9.87	9.36 »

Die Verbindung bildet sich nach der Gleichung:



Die Verbindung ist, wie auch die weiterhin beschriebenen Analogen, sehr beständig. Selbst von Barytwasser oder von Salzsäure wird sie sogar beim Kochen nur wenig zersetzt. Um eine über die Constitution Aufschluss gebende vollständigere Spaltung herbeizuführen, wurde sie daher mit ihrem zweiundeinhalbfachen Gewicht gepulverten Barythydrats und wenig Wasser im Rohr auf 150° erhitzt. Die Zersetzung ist vollkommen; ausser kohlenurem Baryum wurden Anilin und Glycerin im ungefähr richtigen Mengenverhältniss erhalten.

Die Zersetzung findet also nach der Gleichung:



statt.

Die Schwerlöslichkeit und Beständigkeit dieser und der analogen Verbindungen lässt dem Zweifel Raum, ob sie nicht etwa statt als

Phenylcyanate als die polymeren Cyanurate oder Allophanate aufzufassen seien, wie ja auch Baeyer¹⁾ seine aus Glycerin und Cyansäure analog entstehende Verbindung als Allophanat bezeichnet. Gegen die Auffassung dieser Verbindungen als Allophanate spricht deren prozentische Zusammensetzung, obwohl die Differenzen mit den gefundenen Zahlen nicht gerade grosse sind:

		Berechnet für		
		Glycerinmonoallophanat	Glycerindiallophanat	
$C_3H_5 \left\langle \begin{array}{l} (OH)_2 \\ (O \cdot CO \cdot NC_6H_5 \cdot CO \cdot NHC_6H_5) \end{array} \right\rangle$		$C_3H_5 \left\langle \begin{array}{l} (OH) \\ (O \cdot CO \cdot NC_6H_5 \cdot CO \cdot NHC_6H_5)_2 \end{array} \right\rangle$		
C	61.8		65.5 pCt.	
H	5.5		4.9 »	
N	8.5		9.8 »	

Für die Auffassung als Cyanurate, deren Zusammensetzung von der der Cyanate überhaupt nicht verschieden ist, liessen sich beweisende Momente bisher nicht auffinden.

Phenylkarbaminsäureerythrid, $C_4H_6(O \cdot CONHC_6H_5)_4$.

Darstellung wie beim Glycerid, unter Anwendung von 4 Molekülen Cyanat auf 1 Molekül Erythrit. Nach dem Ausziehen mit Wasser wurde bei der Schwerlöslichkeit der Verbindung mehrmals mit Alkohol ausgekocht. Es bildet eine weisse, mikrokristallinische Masse, die in Benzol, Aether, Alkohol, Aceton, Essigäther selbst in der Hitze schwer löslich ist. Im Capillarröhrchen wird sie gegen 210° weich und schmilzt bis 215° unter Gasentwicklung.

		Berechnet für
Gefunden	$C_4H_6(O \cdot CO \cdot NHC_6H_5)_4$	
C	63.66	64.21 pCt.
H	5.27	5.02 »
N	9.25	9.36 »

Mit Baryt im Rohr zerfällt die Verbindung in Kohlensäure, Anilin und Erythrit.

Phenylkarbaminsäuremannitid, $C_6H_8 \left\langle \begin{array}{l} OH \\ (O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_5 \end{array} \right\rangle$.

Die Verbindung, aus 1 Molekül Mannit auf 6 Moleküle Phenylcyanat dargestellt, gleicht der vorigen sehr. Nach vorherigem Weichwerden gegen 250° schmilzt sie bis 260° unter Gasentwicklung. Ihre Zusammensetzung

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 144. 160.

	Gefunden		Berechnet für		
	I.	II.	III.	$C_6H_5 \left\langle \begin{array}{l} CH \\ OCONHC_6H_5 \end{array} \right\rangle_5$	$C_6H_5(OCONHC_6H_5)_6$
C	63.19	62.88	62.67	63.32	64.29 pCt.
H	5.27	5.27	5.09	5.03	4.91 >
N	8.76	—	—	9.01	9.38 >

zeigt, dass von den 6 Hydroxylen nur 5 durch den Phenylkarbaminsäurerest ersetzt sind. Die Verbindung ist wieder sehr schwer zersetzlich, ihre Zerlegung mit Baryt, unter denselben Bedingungen wie die des Glycerids bewerkstelligt, ergab einen anscheinend glatten Zerfall in Kohlensäure, Anilin und Mannit, die einzeln isolirt wurden.

Phenylkarbaminsäuredulcitid, $C_6H_5 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ (OCONHC_6H_5) \end{array} \right\rangle_6$.

Darstellung und Reinigung wie oben. Sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Sie schmilzt, nach vorherigem Erweichen gegen 250°, bis 252° unter Gasentwicklung. Baryt zerlegt sie in Kohlensäure, Anilin und Dulcit.

	Gefunden	Berechnet für
		$C_6H_5 \left\langle \begin{array}{l} OH \\ (O \cdot CONHC_6H_5) \end{array} \right\rangle_5$
C	63.39	63.32 pCt.
H	5.25	5.03 >
N	9.07	9.01 >

Phenylkarbaminsäurechinovid, $C_6H_5O(O \cdot CONHC_6H_5)_3$ (?)

Die Substanz scheidet sich bei der Darstellung etwas schleimig aus. Mit etwas Benzol wird überschüssiges Phenylcyanat fortgenommen. Sie ist schon in kaltem Alkohol sehr leicht löslich, wird so von etwaigen Verunreinigungen getrennt, und dann durch Wasserzusatz in farblosen Flocken gefällt.

	Gefunden	Berechnet für
		$C_6H_5O(O \cdot CO \cdot NHC_6H_5)_3$
C	63.07	64.16 pCt.
H	5.93	5.34 >
N	7.66	8.31 >

Aus den gefundenen Zahlen ist noch nicht recht deutlich ersichtlich, ob das Additionsprodukt des Chinovits mit 2 oder mit 3 Molekülen Phenylcyanat vorliegt, da die procentische Zusammensetzung beider nahe zusammenliegt.

Während man nach dem Vorstehenden annehmen sollte, dass das Phenylcyanat so in gleicher Weise auf alle Glieder und näheren Ab-

kömmlinge der Zuckergruppe reagirt, ist dies doch keineswegs der Fall. So bleibt der Quercit beim Sieden des Phenylcyanats unverändert, und auch das Saccharin verhält sich ähnlich, obwohl es sich im Phenylcyanat löst. Ob bei höherer Temperatur Reaktion eintritt habe ich noch nicht festgestellt. Zu den Reaktionen gegen Phenylcyanat werden sich die polyhydrischen Verbindungen um so weniger eignen, je leichter sie beim Siedepunkte des Phenylcyanats Wasser abspalten, welches das Phenylcyanat angreift. Von derartigen Zuckern habe ich bisher nur den Traubenzucker untersucht. Hierbei wurde kein Phenylkarbammat, sondern Diphenylharnstoff erhalten, wie der Schmelzpunkt und die charakteristische Krystallisationsart aus Alkohol deutlich erkennen liessen.

Nach den Erfahrungen am Phenylcyanat schien es nicht unmöglich, dass das Phenylsenföl ähnliche Verbindungen ergeben möchte. Ein Versuch, den Herr Volkmann im hiesigen Laboratorium in Folge dessen mit Senföl und Glycerin anstellte, lieferte zwar ein hübsch krystallisiertes Reaktionsprodukt, das sich aber bei der näheren Untersuchung und bei der Analyse als Diphenylthioharnstoff herausstellte.

	Gefunden		Berechnet für $\text{CS}(\text{NH})\text{C}_6\text{H}_5)_2$
C	69.0	68.5	68.4 pCt.
H	5.5	5.7	5.3 »
N	12.5	12.8	12.3 »
S	12.8	—	14.0 »

Das Glycerin wirkt also hier durch Wasserabgabe zersetzend auf das Senföl ein:



wie auch die Bildung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff bei der Reaktion zeigte. Der bei den obigen Reaktionen des Phenylcyanats bisweilen als Nebenprodukt beobachtete Diphenylharnstoff hat denselben Ursprung.

Berlin. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule.