

Eine derartig zusammengesetzte Verbindung wird entstanden sein nach der Gleichung:  $C_{14}H_{14}N_2 + 2COCl_2 = 2HCl + C_{16}H_{12}N_2O_2$ .

Stellte sich das Molekularverhältniss zwischen angewandter Base und Phosgen auf 4:1, so wurden chlorfreie, bei 115.5<sup>0</sup> schmelzende, derbe Nadeln oder fächerförmig angeordnete Blättchen aus Alkohol erhalten, deren Analyse auf einen Harnstoff der Formel  $CO.(C_{14}H_{13}N_2)_2$  deutet.

Mit der genaueren Untersuchung der genannten Producte, sowie mit dem Studium der Einwirkung des Phosgens auf Guanidine und Urethane bin ich noch beschäftigt.

#### 484. H. Lloyd Snape: Ueber die Einwirkung von Phenylcyanat auf einige Alkohole und Phenole.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCIII.]

(Eingegangen am 15. August.)

A. W. Hofmann, der Entdecker des Phenylcyanats, hat gezeigt, dass diese Verbindung mit fetten<sup>1)</sup>, wie mit aromatischen<sup>2)</sup>, einatomigen Alkoholen zu Urethanen zusammentritt. Er veranlasste mich vor einiger Zeit, nachdem in Folge der technischen Darstellung das Phenylcyanat zugänglicher geworden ist, das Verhalten dieses Körpers gegen mehratomige Alkohole zu prüfen und hat in einer vorläufigen Notiz (dieser Jahrgang p. 518) die ersten Resultate und die Richtung meiner Untersuchungen angegeben. Mein Arbeitsgebiet ist jedoch erheblich eingeschränkt worden durch die spätere Publication Tessmer's (ebenda p. 968), welcher mehrere Polyalkohole, deren Bearbeitung ich bereits in Angriff genommen hatte, der nämlichen Reaction unterworfen hat.

Phenylcyanat lässt sich, wie ich fand, meistens durch 10—16stündiges Erhitzen im Einschlussrohr bei 100<sup>0</sup> mit dem betreffenden Phenol oder Alkohol verbinden, aber weder unter diesen Bedingungen, noch nach längerer Digestion ist die Vereinigung eine vollständige. Aus dem Reaktionsgemisch werden daher neben unveränderten Componenten nur 12—64 pCt. der theoretischen Ausbeute an Urethanen erzielt. Letztere sind weisse, krystallinische Körper, welche, unlöslich

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 74, 16.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IV, 249.

in Wasser, meist leicht von Alkohol, Aether, Essigäther und Chloroform aufgenommen werden und beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Phenylcyanat und den betreffenden Alkohol, resp. Phenol zerfallen.

**Phenylcarbaminsaures Resorcin,  $C_6H_4(O.CO.NHC_6H_5)_2$ .**

Der gelbe, krystallinische Röhreninhalt wird mit kaltem Alkohol von Phenylcyanat befreit und krystallisirt aus heissem Alkohol in trapezförmigen Tafeln, aus Chloroform in sternförmig gruppirten Nadeln, welche bei  $164^\circ$  schmelzen und sich leichter in Alkohol und Essigäther als in Aether, Benzol und Chloroform, und nicht in Wasser und Ligroin lösen.

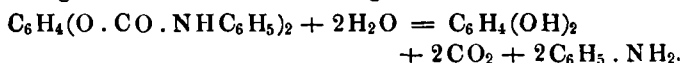
	Gefunden		Berechnet für $C_6H_4(O.CO.NHC_6H_5)_2$
	I.	II.	
C	68.59	68.73	68.96 pCt.
H	5.07	4.77	4.60 »
N	—	8.09	8.05 »

**Phenylcarbaminsaures Brenzkatechin,  $C_4H_4(O.CO.NHC_6H_5)_2$ .**

Das unveränderte Phenylcyanat wird mit Ligroin ausgewaschen und der Körper aus heissem, verdünnten Alkohol in gutausgebildeten Nadeln vom Schmelzpunkt  $165^\circ$  erhalten. Er ist in den angeführten Lösungsmitteln leicht löslich und auch in geringem Grade in Benzol und Ligroin.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4(O.CO.NHC_6H_5)_2$
C	68.60	68.96 pCt.
H	4.76	4.60 »
N	8.17	8.05 »

Dass diese beiden isomeren Körper trotz der naheliegenden Schmelzpunkte dennoch verschieden, bewies, abgesehen von ihren verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen, die Spaltung mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr, wobei sich das angewandte Dioxymol benzol regenerirte nach der Gleichung:



**Phenylcarbaminsaures Hydrochinon,  $C_6H_4(OCO.NHC_6H_5)_2$ .**

Das Rohproduct wird wie das Resorcinderivat gereinigt. Die erhaltenen Prismen bräunen sich bei  $200^\circ$  unter Zersetzung und schmelzen zwischen  $205^\circ$  und  $207^\circ$ . Sie sind in Benzol unlöslich und verhalten sich den anderen Lösungsmitteln gegenüber wie das Resorcinderivat.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4(O.CO.NH.C_6H_5)_2$
C	68.57	68.96 pCt.
H	4.74	4.60 »
N	8.71	8.05 »

Phenylcarbaminsäures Glycol,  $C_2H_4(O.CO.NHC_6H_5)_2$ .

Schon bei gewöhnlicher Temperatur findet eine partielle Vereinigung der Componenten unter Wärmeentwicklung statt, bei  $100^\circ$  entsteht eine feste Krystallmasse. Dieselbe schießt aus Alkohol in Prismen an, welche bei  $157.5^\circ$  schmelzen. In einer offenen Röhre erhitzt, wird die Substanz nur theilweise zersetzt und sublimirt zum Theil. Durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohre liefert die Substanz Glycolchlorhydrin.

	Gefunden	Ber. für $C_2H_4(O.CO.NHC_6H_5)_2$
C	63.73	64.00 pCt.
H	5.70	5.34 »
N	9.59	9.33 »

Phenylcarbaminsäures Pyrogallol,  $C_6H_3(O.CO.NHC_6H_5)_3$ .

Der Inhalt der Röhre bestand aus einem gelben Pulver, welches von einem öligen Nebenproduct nur schwer getrennt werden konnte. Das unangegriffene Phenylcyanat wurde mittelst Ligroins entfernt, der Rückstand wiederholt aus einer Mischung von Alkohol und Aether umkrystallisirt. Ich erhielt ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, welches bei  $173^\circ$  schmolz. An der Luft bräunt es sich und zeigt darnach einen höheren Schmelzpunkt. Doch kann man durch Auswaschen mit wenig Alkohol das gefärbte Oxydationsproduct entfernen. Die im Vacuum getrocknete Substanz ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_6H_3(O.CO.NHC_6H_5)_3$
C	67.02	—	67.08 pCt.
H	4.63	—	4.35 »
N	9.11	8.76	8.69 »

In kaltem Wasser ist der Körper unlöslich, von kochendem wird er unter Rückbildung von Pyrogallol zersetzt. Von Alkohol und Essigester wird er leicht, weniger leicht von Benzol, Aether und Chloroform, nicht von kalter Natronlauge aufgenommen und reducirt Silberlösung nicht. Beim Kochen in Natronlauge wird eine dunkelbraune Lösung erhalten.

Salicylaldehyd mit Phenylcyanat erhitzt ergiebt eine braune Krystallmasse, welche jedoch niemals constant schmilzt. Das Product ist schwierig umzukrystallisiren; verdünnter Alkohol erschien dafür am geeignetsten, aber auch eine mittelst Alkohols gewonnene Fraction vom Schmelzpunkte  $226-227^\circ$  war der Analyse zufolge ein Gemenge des Urethans mit Carbanilid. Letzteres wird vielleicht beim Zerfall des Urethans gebildet.

Ebenso erfolglos verlief der Versuch, ein Urethan aus der Salicylsäure zu bilden. Das Product wurde zur Entfernung des Phenyl-

cyanats mit Ligroin gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt; dabei resultirte viel Carbanilid. Das zur Bildung des letzteren nöthige Wasser scheint sich aus der Salicylsäure abgespalten zu haben. Eine solche Wasserabspaltung konnte nicht stattfinden, wenn statt der freien Salicylsäure ein Aether derselben angewandt wurde. In der That ergab ein Versuch mit dem Methyläther den

Phenylcarbaminsauren Salicylmethylester,  
 $\text{CH}_3\text{OOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5)$ .

Die Reaction tritt erst bei  $160^\circ$  ein. Das Gemisch gleicher Theile der Componenten erstarrte alsdann grösstentheils zu schönen, langen Nadeln, welche von der übrig gebliebenen Flüssigkeit getrennt und aus Alkohol umkrystallisirt, bei  $238^\circ$  schmelzen und alsdann fast ohne Zersetzung sublimiren.

	Gefunden	Berechnet für $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$
C	66.23	66.42 pCt.
H	5.22	4.80 »
N	5.87	5.16 »

Die Substanz zerfällt mit Salzsäure bei  $200^\circ$  nach der Gleichung:  
 $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{OCC}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{OH}$   
 $+ 2\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ .

Bei der Untersuchung des Verhaltens der Salicylsäure warf sich die Frage auf, ob nicht auch das Hydroxyl der Carboxylgruppe mit Phenylcyanat reagirte; es ward daher Benzoëssäure im geschlossenen Rohre mit Phenylcyanat auf  $100^\circ$  erhitzt. Dabei trat nur etwas Carbanilid auf, welches gewiss dem neben Benzoëssäureanhydrid entstandenen Wasser seinen Ursprung verdankt.

Die beiden isomeren Naphtole reagiren ähnlich wie das Phenol mit Phenylcyanat unter Bildung zweier isomeren Urethane

Phenylcarbaminsaures  $\alpha$ -Naphtol,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ .

Nach dem üblichen Verfahren erhielt ich aus Alkohol nadel-förmige Krystalle vom Schmelzpunkte  $178.5^\circ$ .

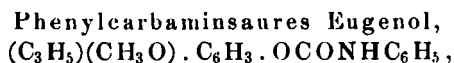
	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$
C	77.32	77.57 pCt.
H	5.24	4.94 »
N	5.98	5.32 »

Phenylcarbaminsaures  $\beta$ -Naphtol,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ .

Die Rohmasse wurde zuerst mit kaltem Alkohol gewaschen und dann aus heissem umkrystallisirt. Blätter, welche bei  $155^\circ$  schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_7O \cdot CO \cdot NC_6H_5$
C	77.18	77.57 pCt.
H	5.32	4.94 »
N	5.61	5.32 »

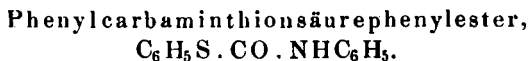
Beide Naphtolderivate sind in Alkohol, Essigester, Aether, Chloroform und Benzol, das  $\beta$ -Derivat ausserdem etwas in Ligroin löslich.



entstand durch 10stündiges Erhitzen der Componenten auf  $100^0$ , doch war viel Eugenol und Phenylcyanat der Reaction entgangen. Ersteres wurde durch Auspressen der Krystallmasse entfernt, letzteres mittelst eines trockenen Luftstroms aus der bei  $100^0$  geschmolzenen Substanz verjagt. Aus Ligroin krystallisirt diese Verbindung in Nadeln vom Schmelzpunkt  $95.5^0$ , löst sich in Alkohol, Aether, Essigester, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroin, und sublimirt beim Erhitzen unter theilweiser Zersetzung.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{17}O_2N$
C	72.17	72.08 pCt.
H	6.27	6.01 »
N	5.41	4.95 »

Ich versuchte schliesslich die Einwirkung des Phenylcyanats auf ein Thiophenol. Auf ein Mercaptan der Fettreihe hat Hofmann bereits ein Isocyanat wirken lassen und die Bildung des Aethylcarbaminthionsäureäthylesters,  $C_2H_5S \cdot CO \cdot NHC_2H_5$ , beobachtet<sup>1)</sup>. Das isomere äthylthiocarbaminsäure Aethyl,  $C_2H_5O \cdot CS \cdot NHC_2H_5$ , bereitete er aus Aethylsenföl und Weingeist<sup>2)</sup> und hat die analoge Reaction auch mit dem Allyl-<sup>3)</sup> und Phenylsenföl<sup>4)</sup> vorgenommen.



Phenylmercaptan ward bei  $100^0$  15 Stunden lang in einer geschlossenen Röhre der Einwirkung des Phenylcyanats ausgesetzt. Die erhaltenen nadelförmigen Krystalle wurden ausgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Sie riechen schwach nach Phenylmercaptan und schmelzen bei  $125^0$ . Auch diese Substanz löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwieriger in Ligroin.

1) Diese Berichte II, 118.

2) Diese Berichte II, 117.

3) Diese Berichte II, 119.

4) Diese Berichte II, 120.

Beim Erhitzen wird die Substanz nur theilweise zersetzt, theilweise sublimirt sie; sie oxydirt sich nicht so leicht wie das Mercaptan, reducirt merklich weder Eisenchlorid noch Kaliumbichromat und entfärbt Chamäleonlösung beim Kochen. In Schwefelsäure lösen sich die Krystalle auf; beim Erwärmen zeigt sich dieselbe blaue Färbung, welche Baumann und Preusse<sup>1)</sup> am Phenylmercaptan wahrnahmen.

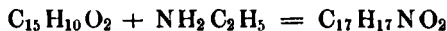
#### 485. S. Gabriel: Zur Kenntniss des Benzylidenphtalids (II).

(Aus dem Berl. Univers.-Laborat. No. DCIV; vorgetragen vom Verf.)

##### I. Einwirkung des Ammoniaks und Aethylamins auf Benzylidenphtalid.

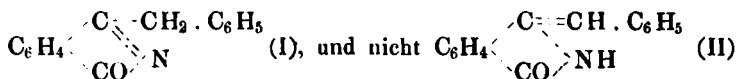
Nach den früheren Mittheilungen<sup>2)</sup> über vorliegenden Gegenstand wirkt Ammoniak auf Benzylidenphtalid unter Wasseraustritt gemäss der Gleichung

$C_{15}H_{10}O_2 + NH_3 - H_2O = C_{15}H_{11}NO$  (Phtalimidylbenzyl), während es sich mit Aethylamin ohne Abgabe von Wasser nach der Gleichung



zum Aethylamid der Desoxybenzoïncarbonsäure vereinigt.

Aus diesen Ergebnissen konnte man schliessen, dass dem Phtalimidylbenzyl die Formel



zukomme; wäre nämlich die letztere Formel richtig, so hätte aus Aethylamin und Benzylidenphtalid unter Wasseraustritt voraussichtlich eine Verbindung entstehen müssen, welche statt Imid (NH) die Gruppe (NC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) enthält.

Bei weiterer Verfolgung des Gegenstandes hat sich nunmehr gezeigt, dass die verschiedene Wirkung des Ammoniaks resp. Aethylamins auf die verschiedenen Versuchsbedingungen zurückzuführen ist; wie die nachstehende Untersuchung lehrt, giebt nämlich Ammoniak resp. Aethylamin zunächst in alkoholischer Lösung das Amid resp. Aethylamid der Desoxybenzoïncarbonsäure, und diese beiden Verbin-

<sup>1)</sup> Zeitschrift für physiolog. Chem. V, 321.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 1257.