

Das Pikrat krystallisirt aus verdünnter alkoholischer Lösung in Form von grossen bräunlichgelben Tafeln, die nach dem Abfiltriren in Folge molekularer Veränderung trübe werden. Manchmal bilden sich auch gelbe Nadeln, welche sich ebenfalls, zuweilen schon innerhalb der Mutterlauge, umlagern. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 172° .

Zur Entfernung des Chlors erhitzen wir dann nach dem Vorgehen von Baeyer unsere Base mit dem 25fachen Gewichte Jodwasserstoff-Eisessig 8 Stunden auf 250° . Das Reaktionsprodukt wurde nach der Entfernung des Jodes alkalisch gemacht und mit Wasserdampf behandelt, wobei ein schwach gelblich gefärbtes Oel überging, welches in einer Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen war. Behufs Vergleichung desselben mit dem Skraup'schen *m*-Toluchinolin führten wir dasselbe in das schwerlösliche Pikrat über. Dasselbe schmilzt bei $208-209^{\circ}$, während Skraup 206° (uncorrig.) angiebt, ist jedoch nicht so unlöslich in Alkohol wie das von Skraup beschriebene und lässt sich in glänzenden, intensiv gelben Nadeln erhalten. Auch ein in schönen orangegelben Prismen krystallisirendes Platindoppelsalz, wie Skraup es für das *m*-Toluchinolin beschreibt, haben wir aus dem Oel darstellen können; da alle diese Derivate jedoch noch eine genaue Untersuchung erfordern, so enthalten wir uns vor der Hand noch einer bestimmten Ansicht über die Identität resp. Nichtidentität und hoffen hierüber bald genaue Angaben machen zu können.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

517. L. Gattermann und E. Wrampelmeyer: Ueber *p*- und *m*-Phenylcyanat.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach Analogie der von Hentschel in diesen Berichten XVII, 1284 veröffentlichten Darstellungsmethode des Phenylcyanats stand zu erwarten, dass bei der Einwirkung des Phosgens auf die salzsauren Salze von Diaminen Phenylcyanate entstehen; eine Annahme, die unsere Versuche durchaus bestätigten. Leitet man über salzsaures *p*-Phenylendiamin, welches in einem Paraffinbade auf $200-250^{\circ}$ erhitzt wird, einen kräftigen Strom Phosgengas, so setzen sich nach kurzer Zeit an den kälteren Theilen des Apparates farblose Nadeln

ab. Durch mehrmalige Sublimation gereinigt, zeigten dieselben den constanten Schmelzpunkt 91° . Eine Stickstoffbestimmung ergab 16.31 pCt. Stickstoff, während Phenylcyanat 16.50 pCt. Stickstoff verlangt. Der Siedepunkt wurde bei einem Barometerstande von 745 mm bei 231° gefunden (Kugel in Dampf). Eine Dampfdichtebestimmung nach der V. Meyer'schen Luftverdrängungsmethode im Anthracendampfe ausgeführt ergab $D = 5.79$, während die Formel $C_6H_4 \begin{matrix} N \cdots CO \\ N \cdots CO \end{matrix}$ $D = 5.54$ verlangt. Nach den vorliegenden Beobachtungen scheint das Phenylcyanat ähnlich wie die Essigsäure und andere Säuren dieser Reihe sehr schwer zu vergasen, so dass eine bedeutend über dem Siedepunkt gelegene Temperatur bei der Dampfdichtebestimmung angewandt werden muss. So lieferten die Bestimmungen im Diphenylamindampfe zu grosse Werthe, welche jedoch keinen Zweifel über die Molekulargrösse aufkommen liessen, während erst bei Anwendung von Anthracen befriedigende Resultate erzielt wurden.

Das Phenylcyanat verhält sich dem Phenylcyanat äusserst ähnlich; während die feste Substanz einen kaum merklichen Geruch besitzt, übt der Dampf derselben genau jenen charakteristischen Reiz auf Nase und Augen aus wie das Phenylcyanat. Auch dieser Körper hält leicht Salzsäure zurück, die selbst durch häufige Destillation bis auf die letzten Reste nicht zu vertreiben ist. Die grösste Aehnlichkeit besteht jedoch zwischen ihrem chemischen Verhalten; so entstehen: mit Ammoniak *p*-Phenylendiharnstoff, mit Anilin Diphenyl-*p*-Phenylendiharnstoff, mit substituirten Aminen substituirte Harnstoffe, mit Acetamid Diacetyl-*p*-Phenylendiharnstoff, kurz, alle jene analogen Verbindungen wie sie in gleicher Weise das Phenylcyanat bildet. Beim Erhitzen mit absolutem Alkohol erhält man das *p*-Phenylurethan, welches aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 193° krystallisirt. Eine Stickstoffbestimmung ergab 11.31 Proc. N, während die Formel $C_6H_4 \begin{matrix} NH \cdot COOC_2H_5 \\ NH \cdot COOC_2H_5 \end{matrix}$ 11.11 pCt. verlangt.

Neben dem Phenylcyanat entsteht bei der Reaction noch ein zweiter Körper recht unhandlicher Natur, welcher nicht mit über-sublimirt. Derselbe ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und wird sich voraussichtlich als *p*-Phenylharnstoff erweisen.

Wir haben dann Phosgen auf *m*-Phenylendiamin-Chlorhydrat einwirken lassen und erhielten so das *m*-Phenylcyanat, welches der *p*-Verbindung ähnlich ist, jedoch nicht mit derselben Leichtigkeit zu entstehen scheint. Auch hierbei hinterbleibt in ziemlich bedeutender Menge ein in allen Lösungsmitteln unlöslicher Körper, welcher bislang noch nicht näher untersucht ist.

Wir beabsichtigen noch weitere Dicyanate, sowie auch das Einwirkungsproduct des Phosgens auf salzsaures Phenylhydrazin darzustellen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

518. H. Tesmer: Ueber die Einwirkung von Phenylcyanat auf Polyhydroxyverbindungen.

(Eingegangen am 13. October.)

In Heft 4 (S. 968) dieses Jahrgangs der Berichte theilte ich einige, auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann ausgeführte Untersuchungen über Einwirkung von Phenylcyanat auf die Polyalkohole mit. Dieselben hatten ergeben, dass Glycerin, Erythrit, Mannit, Dulcit und Chinovit mit Phenylcyanat in ganz ähnlicher Weise reagiren, wie A. W. Hofmann dies für die monohydrischen Alkohole nachgewiesen hat.

Für die Chinovitverbindung konnte ich damals noch keine zwischen den Verbindungen mit 2 und 3 Molecülen Phenylcyanat völlig entscheidenden Zahlen angeben; mit reinerer Substanz angestellte Analysen haben zu Gunsten der Zusammensetzung:

Triphenylcarbaminchinovit, $C_6H_9O(O.CO.NHC_6H_5)_3$
entschieden.

	Gefunden	Ber. f. $C_6H_9O(O.CO.NHC_6H_5)_3$
C	64.16	64.16 pCt.
H	5.89	5.34 »
N	8.12	8.31 »

Ich habe nun diese Versuche weiter ausgedehnt und möchte im Folgenden kurz über die gewonnenen Resultate berichten.

Pentaphenylcarbaminquercit, $C_6H_7(O.CO.NHC_6H_5)_5$.

Quercit reagirt mit siedendem Phenylcyanat nicht; erst beim 2stündigen Erhitzen der Componenten im Rohr auf ca. 165° erhält man als Reaktionsproduct eine schwach gelbliche, durchsichtige und zähe Masse, die sich beim Behandeln mit Benzol vollkommen in demselben löst.

Die Benzollösung scheidet beim Eintragen in Petroläther weisse, amorphe Flocken aus, die durch mehrfach zu wiederholendes Lösen