

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

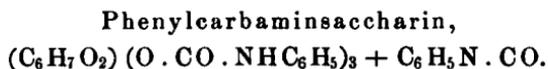
Quercit reagirt mit siedendem Phenylcyanat nicht; erst beim 2stündigen Erhitzen der Componenten im Rohr auf ca. 165° erhält man als Reaktionsproduct eine schwach gelbliche, durchsichtige und zähe Masse, die sich beim Behandeln mit Benzol vollkommen in demselben löst.

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

in Benzol und Fällungen mit Petroläther weiter gereinigt werden. Das Fällen muss dabei langsam und unter stetem Umrühren erfolgen, da sich die Verbindung sonst leicht harzig ausscheidet. Man erhält so eine weisse, amorphe, äusserst leichte Masse vom unscharfen Schmelzpunkt 120—140°, die mit allen Lösungsmitteln zerfliesst und nur in Petroläther unlöslich ist.

	Gefunden	Ber. f. $C_6H_7(OCONHC_6H_5)_5$
C	64.45	64.82 pCt.
H	5.27	4.87 »
N	9.02	9.21 »

Mit Baryt (auf 1 Th. 3 Th. Barythydrat und 9 Th. Wasser) im Rohr auf 150° erhitzt zerfällt die Verbindung anscheinend glatt in Kohlensäure, Anilin und Quercit.



Saccharin reagiert mit Phenylcyanat ebenfalls erst bei 2stündigem Erhitzen im Rohr auf 165°. Das Rohr zeigt geringen Druck von Kohlensäure und eine schwach gelbliche, in Nadeln krystallisierte Masse, die zur Entfernung des überschüssigen Phenylcyanats mit Benzol gewaschen wird; das unangegriffene Saccharin und etwa gebildeter Diphenylharnstoff werden durch Auskochen mit Wasser und Alkohol entfernt. Das so erhaltene Produkt wird aus Aceton umkrystallisiert, indem man es in einer grösseren Menge dieses Lösungsmittels löst, zu der heissen Lösung heisses Wasser bis zur Trübung giebt, letztere durch erneuten Acetonzusatz zum Verschwinden bringt und den Acetonüberschuss durch Kochen bis zur beginnenden Ausscheidung verjagt.

Auf diese Weise erhält man die Saccharinverbindung in schönen, seideglänzenden, verfilzten Nadeln, die im Capillarrohr zwischen 230 und 240° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind schwer löslich in Benzol und Alkohol, etwas leichter löslich in Aceton und sehr leicht löslich in heissem Anilin, von welchem die Verbindung beim Kochen nicht verändert wird.

Die Analyse ergab folgende Zahlen ¹⁾:

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C	63.39	63.72	63.86	63.60 pCt.
H	5.21	5.07	5.09	5.08 »
N	8.53	—	8.57	— »

¹⁾ Die 4 Analysesubstanzen rührten von getrennten Darstellungen her; I war nicht umkrystallisiert.

Beim Erkalten scheidet sich eine weisse, voluminöse, etwas gallertartige Masse aus, die bei 120° getrocknet ein amorphes, weisses Pulver bildet. Dasselbe wird im Capillarrohr bei 205° weich und ist bei 210° geschmolzen; in den meisten Lösungsmitteln ist es leicht löslich.

Die Analyse ergab dieselben Zahlen wie für die Verbindung aus dem gewöhnlichen Saccharin.

	Gefunden		Ber. f. $C_6H_{10}O_5 + 4C_7H_5NO$
	I.	II.	
C	63.45	63.78	63.95 pCt.
H	5.13	5.26	4.70 »
N	8.49	—	8.77 »

Mit Baryt im Rohr wird die Verbindung anscheinend glatt in Kohlensäure, Anilin und metasaccharinsaures Baryum zerlegt.

Phenylcarbaminisaccharin,
 $(C_6H_7O_2)(OCONHC_6H_5)_3 + C_6H_5N.CO.$

Darstellung und Reinigung wie beim Metasaccharinprodukt. Rohrinhalt, hier etwas zähe, bildet getrocknet ein amorphes, weisses Pulver, das im Capillarrohr gegen 180° weich wird und bei 181° geschmolzen ist; in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich.

Zusammensetzung wie bei den andern Saccharinverbindungen:

	Gefunden	Ber. f. $C_6H_{10}O_5 + 4C_7H_5NO$
C	63.85	63.95 pCt.
H	5.09	4.70 »
N	8.58	8.77 »

Mit Baryt im Rohr bei 150° wird es in Kohlensäure, Anilin und isosaccharinsaures Baryum zerlegt.

Pentaphenylcarbaminquercetin, $C_{24}H_{11}O_6(OCONHC_6H_5)_5.$

Bildung erst beim Erhitzen von Quercetin und Phenylcyanat im Rohr auf 160°. Der Rohrinhalt, eine schwach gelbliche, theilweise dunklere, amorphe Masse, wird zur Entfernung des überschüssigen Phenylcyanats mit Benzol ausgewaschen und das unangegriffene Quercetin durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol entfernt. Die zurückbleibende Verbindung ist eine ganz schwach gelbliche amorphe Masse, die in allen Lösungsmitteln unlöslich ist und bei 200—205° schmilzt.

Von kochendem Anilin wird sie unter Zersetzung gelöst, beim Erkalten scheiden sich Nadeln von Diphenylharnstoff aus. Kochendes Alkali löst die Verbindung unter Abspaltung von Anilin, doch konnte aus der alkalischen Flüssigkeit durch Uebersättigen mit Säure kein Quercetin gefällt werden; dieselbe blieb vollkommen klar; auch bei der Spaltung mittels Anilin wurde kein Quercetin erhalten. Eine

Zerlegung in Quercetin, Anilin und Kohlensäure gelang erst mit Baryt im Rohr bei 170°; indessen verläuft auch diese Spaltung nicht glatt. Bei einem quantitativen Versuch, sie zur Entscheidung über die Zusammensetzung der vorliegenden Verbindung zu benutzen, wurde nur ungefähr die Hälfte der verlangten Quercetinmenge erhalten.

Die Analysen, welche mit Substanzen von verschiedener Darstellung ausgeführt wurden, ergaben auf ein Additionsproduct mit 5 Mol. Phenylcyanat gut stimmende Zahlen:

	Gefunden		Ber. f. $C_{24}H_{16}O_{11} + 5C_7H_5NO$
	I.	II.	
C	65.49	65.62	65.86 pCt.
H	4.30	4.27	3.83 »
N	6.55	6.53	6.51 »

Diphenylcarbaminflavopurpurin, $C_{14}H_6O_3(O.CO.NHC_6H_5)_2$.

Zur Darstellung werden Flavopurpurin und Phenylcyanat im Rohr mehrere Stunden auf 165° erhitzt. Nach Fortnahme des überschüssigen Phenylcyanats durch Benzol wird das Product mehrmals mit Alkohol, darauf mit Eisessig und zuletzt wieder mit Alkohol ausgekocht. Die so rein erhaltene Verbindung bildet gelbliche, unter dem Mikroskop durchsichtig erscheinende Blättchen, die unlöslich in allen Lösungsmitteln sind. Kochendes Anilin löst sie unter Zerlegung in Flavopurpurin und Diphenylharnstoff. Alkali löst die Verbindung nur unter Zerlegung in Kohlensäure, Anilin und Flavopurpurin. Diese Spaltung verläuft so glatt, dass sie zur Entscheidung über die Zusammensetzung benutzt werden konnte.

0.7516 g Substanz lieferten 0.3884 g stickstoff- und aschefreies Flavopurpurin = 51.7 pCt.

Berechnet für $C_{14}H_6O_3(OCONHC_6H_5)_2 = 51.8$ pCt.

Diese Zusammensetzung wird auch durch die Analyse bestätigt:

	Gefunden	Ber. f. $C_{14}H_6O_3(O.CO.NHC_6H_5)_2$
C	67.66	68.01 pCt.
H	3.84	3.64 »
N	5.44	5.66 »

Es ergibt sich hieraus, dass das Phenylcyanat gegen polyhydroxylierte Verbindungen in zahlreichen Fällen so wirkt, dass es sich in einer der Zahl der Hydroxyle gleichen Anzahl von Molekülen zu den Verbindungen hinzuaddirt, ohne dass indessen diese Zahl in allen Fällen erreicht würde.

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