

68. W. Frentzel: Ueber die Polymerisationsproducte der Tolylycyanate.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium, No. DCLXXXVXVI.]

(Eingegangen am 3. Februar.)

Die aromatischen Cyanate zeigen bekanntlich die interessante Eigenschaft, sich unter dem Einflusse gewisser Reagentien in höher gegliederte Verbindungen umzulagern, der Art, dass aus den Cyanaten sich Cyanurate und Dicyanate bilden. Die Umwandlung der Cyansäureäther in Dicyanat ist von A. W. Hofmann entdeckt und in der Phenylreihe eingehend studirt worden.

Es erschien von Interesse, zu untersuchen, wie sich die Verhältnisse in der Tolyreihe gestalten würden.

p-Tolyreihe.

Das *p*-Tolylycyanat ist schon von A. W. Hofmann, durch Destillation aus dem Tolylyurethan mit Phosphorsäureanhydrid erhalten worden. Es stellt eine farblose anisartig riechende Flüssigkeit dar vom Siedepunkt 185° C., deren Dampf die Augen zu Thränen reizt. Die Ausbeute an Cyanat bei dieser Darstellungsweise ist zufriedenstellend. Daneben versuchte ich das Tolylycyanat — analog dem von Hentschel für das Phenylcyanat erprobten Verfahren — durch Einwirkung von Phosphengas auf das salzsaure Toluidin zu gewinnen.

Leitet man über das in einer Retorte geschmolzene salzsaure Salz einen lebhaften Strom von Phosgenas, so geht unter Salzsäureentwicklung in die Vorlage eine gelbliche Flüssigkeit über, die dort schnell erstarrt. Beim Erhitzen in einem Destillirkölbchen stösst die halbste Masse grosse Mengen von Phosgenas aus, worauf dann Tolylycyanat überzudestilliren beginnt. Durch einmalige Rectification wird dasselbe in gewünschter Reinheit erhalten. Abgesehen von den Unbequemlichkeiten, die das Arbeiten mit Phosgen bedingt, steht auch die Neigung des salzsauren Toluidins, zu sublimiren und Zuleitungsrohr und Retortenhals anzufüllen und zu verstopfen, einer ausgiebigen Verwendung dieser Methode im Wege. Ich habe mich daher fast ausschliesslich der oben beschriebenen Darstellungsweise des Cyanates bedient.

Wie Hofmann schon beobachtete, setzt sich das Tolylycyanat mit wenigen Tropfen Triäthylphosphin in einen festen weissen Körper um. Zum Zwecke der Reinigung in Aether gelöst, krystallisirt er beim Abdunsten des Lösungsmittels in schönen weissen Nadeln aus, die bei 185° C. constant schmelzen. Beim Schmelzen wird der Geruch des Tolylycyanates deutlich bemerkbar, und die einmal geschmolzene

Masse kehrt nicht wieder in den festen Aggregatzustand zurück. Die Analyse lieferte Zahlen, wie sie die Theorie für ein Tolylycyanat $C_7H_7(CNO)$ verlangt.

	Theorie	Versuch
C	72.18	72.72 pCt.
H	5.26	5.50 »
N	10.52	10.46 »

Der niedrige Schmelzpunkt, die Zersetzung des Körpers beim Schmelzen und seine Bildung unter dem Einflusse der Phosphinbase liessen in demselben ein Dicyanat vermuthen. Zur definitiven Entscheidung war es nöthig zu prüfen, ob der Körper durch Addition von einem Molekül Alkohol in ein Allophanat übergehen würde. In der That zeigten nach fünfzehnstündigem Kochen mit absolutem Alkohol sinkender Schmelzpunkt und erhöhte Löslichkeit in Alkohol deutlich an, dass eine Veränderung stattgefunden hatte. Der bei 185° schmelzende Körper setzt sich unter Einwirkung des Alkohols in einen anderen ebenfalls in Nadeln krystallisirenden um, der schon bei 111° schmilzt. Die Elementaranalyse liefert die Zahlen, wie das Allophanat verlangt: $(C_7H_7CNO)_2C_2H_6O$.

	Theorie	Versuch
C	69.23	69.32 pCt.
H	6.41	6.87 »
N	8.97	9.20 »

Neben der Darstellung des Dicyanates wurde auch die des Cyanurates versucht, und zwar nach A. W. Hofmann's Vorgang durch Erhitzen des Cyanates mit essigsaurem Kali auf 100° C. Nach fünfständigem Erwärmen des flüssigen Cyanates mit dem dritten Theile seines Gewichtes an essigsaurem Salze zeigte das Verschwinden des stechenden Cyanatgeruches das Ende der Reaction an. Nachdem das Kaliumacetat mit Wasser ausgezogen war, wurde der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt und ergab einen in weissen Nadeln krystallisirenden Körper, der bei 265° C. ohne Zersetzung schmilzt. Die Analyse lässt den Körper, wie zu erwarten war, als ein Cyanurat erkennen: C_7H_7CNO .

	Theorie	Versuch
C	72.18	72.77 pCt.
H	5.26	5.45 »
N	10.52	10.96 »

Wie man sieht, zeigt das *p*-Tolylycyanat die vollkommenste Analogie mit dem Phenylecyanat. Das Triäthylphosphin lässt ein Dicyanat entstehen, fähig durch Aufnahme von Alkohol in ein Allophanat überzugehen, während das essigsaure Salz ein hochschmelzendes Cyanurat hervorbringt.

o-Tolylycyanat.

Das *o*-Tolylycyanat ist zuerst von Girard aus dem Urethan dargestellt worden. Es ist eine wasserhelle bei 186° C. siedende Flüssigkeit.

Unter dem Einflusse des essigsauren Kalis setzt es sich leicht und vollständig in einen festen Körper um, der aus alkoholischer Lösung in schönen weissen Krystallen gewonnen wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 168° C. Beim Schmelzen ist nur ein ganz schwacher Geruch bemerkbar und die geschmolzene Masse erstarrt leicht wieder. Die Analyse weist auf ein Cyanat C_7H_7CNO hin.

	Theorie	Versuch	
		I.	II.
C	72.18	72.26	72.02 pCt.
H	5.26	5.81	5.92 »
N	10.52	10.68	— »

Zwölfstündiges Erhitzen mit Alkohol blieb ohne jeden Einfluss auf den Körper.

Die Phosphinbase wirkt nur langsam und unvollständig auf das *o*-Cyanat ein. Nach zehntägiger Dauer der Reaction war das Gemenge von Cyanat und Triäthylphosphin zu einem bräunlichen Syrup gestanden. Der noch immer deutlich bemerkbare Cyanatgeruch liess die Umsetzung als nur sehr partiell erkennen. Das unveränderte Cyanat wurde durch Kochen mit wässrigem Alkohole in den sehr schwer löslichen Ditolylyharstoff übergeführt, und als solcher entfernt. Aus dem alkoholischen Auszuge erhielt man einen Körper, der sich durch Krystallform und Schmelzpunkt als mit dem oben beschriebenen identisch erwies. Auch die Analyse der mir zu Gebote stehenden geringen Menge stimmt, wenn auch nur annähernd mit der Theorie überein:

	Theorie	Versuch
C	72.18	71.33 pCt.
H	5.26	5.67 »
N	10.52	— »

Das *o*-Tolylycyanat ist also von dem *p*-Tolylycyanat wesentlich verschieden. Phosphinbase wie essigsaurer Salz polymerisiren das *o*-Cyanat zu einem Körper, der seinem ganzen Verhalten nach als ein Cyanurat angesprochen werden muss.