

säure mit Ammoniak erhalten worden ist, auch aus der *p*-Brom-*m*-nitrobenzoesäure durch Einwirken von alkoholischem Ammoniak zu erhalten ist.

Schon beim Zusammenbringen im Einschlussrohr begann die Reaction unter Erwärmung. Nachdem die Röhre drei Stunden auf 170° erhitzt war, zeigte der Inhalt gelbrothe Krystalle, welche im Wasser leicht löslich waren und das Ammoniaksalz der Amidosäure vorstellten. Durch Versetzen der Lösung mit Salzsäure wurde ein tiefgelber Niederschlag der freien Säure ausgeschieden, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 283—284° hatte. Den gleichen Schmelzpunkt geben Griess und Salkowski an.

Verschiedene Versuche zeigten, dass es nicht gelingt bei einer niedrigeren Temperatur als 170° eine vollkommene Umsetzung zu erzielen.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_7H_6N_2O_4$		Gefunden		
C	46.15	46.35	46.02	—	— pCt.
H	3.30	3.76	3.51	—	— »
N	15.38	—	—	14.94	15.43 »

607. B. Kühn und J. Riesenfeld: Einwirkung von Phosgen auf Benzylamin.

(Eingegangen am 26. November.)

Das Benzylisocyanat ist bisher noch nicht in reinem Zustande dargestellt worden. Die ersten Versuche zur Gewinnung desselben unternahm schon vor geraumer Zeit Letts¹⁾, welcher auf dem gewöhnlichen Wege durch Einwirkung von Silbercyanat auf Benzylchlorid fraglichen Körper zu gewinnen hoffte.

Das einzige fassbare Product war bei dieser Reaction aber nur festes Benzylcyanurat; die nebenbei erhaltene Flüssigkeit, in welcher Letts das gesuchte Benzylcyanat vermuthete, erwies sich immer chlorhaltig, weswegen wohl auch Letts bestätigende Analysen nicht anführt.

¹⁾ Letts, diese Berichte V, 90.

Ueber die Einwirkung von Benzylbromid auf Silbercyanat sagt Ladenburg ¹⁾ vorübergehend, er habe Benzylcyanat behufs Ueberführung in Benzylamin dargestellt. Analysen und nähere Beschreibung seiner Versuche giebt Ladenburg nicht. Auch Benzylbromid liefert nach unseren Versuchen kein reines Benzylcyanat, sondern immer bromhaltige Produkte ²⁾.

Wir glaubten daher mit Hilfe der Phosgenreaction zum Ziele zu gelangen. Dass sich dabei glatt Benzylisocyanat bilden würde analog der Phenylcyanat-Synthese aus Anilin, war von vornherein ausgeschlossen; es war vielmehr das Benzylharnstoffchlorid zu erwarten gemäss dem Vorgange Gattermann's ³⁾; letzterer erhielt als Einwirkungsprodukt eines Phosgenstromes auf Methyl- und Aethylamin die entsprechenden Harnstoffchloride, aus denen sich durch Salzsäureabspaltung die Cyanate gewinnen lassen.

Benzylamin bildet aber weder reines Harnstoffchlorid noch reines Cyanat. Lässt man einen kräftigen Phosgenstrom auf trockenes in einer Retorte zum Schmelzen erhitztes salzsaures Benzylamin streichen, so destillirt eine wasserklare, chlorhaltige Flüssigkeit, welche nie übereinstimmende Analysenzahlen liefert. Die Flüssigkeit besitzt stechenden, cyanatähnlichen, nebenbei etwas süsslichen Geruch, ist hygroskopisch und zersetzt sich schon bei kurzem Verweilen an der Luft durch Ausscheidung salzsauren Benzylamins. Selbst bei wiederholtem Destilliren lässt sich ein constanter Siedepunkt nicht erreichen; unter beständiger Salzsäureabspaltung schwankt der Kochpunkt zwischen 176—179°.

Der Chlorgehalt (7.04 pCt. Chlor; 7.32 pCt. Chlor; 10.9 pCt. Chlor) ist ebenfalls schwankend und bleibt hinter dem Chlorgehalt des Benzylharnstoffchlorides (20.9 pCt. Chlor) bedeutend zurück. Der mangelhafte Chlorgehalt rührt wohl daher, dass die Wiedervereinigung des in Salzsäure und Cyanat dissociirten Harnstoffchlorides keine vollständige ist.

Wird die Flüssigkeit mit einer grossen Menge Ligroin versetzt, so scheidet sich alsbald eine weisse Verbindung aus, welche aus Alkohol krystallisirt sich als Benzylcyanurat erweist. Schmp. 158—159°.

¹⁾ Ladenburg, diese Berichte X, 46.

²⁾ Bei der Einwirkung von 50 g Benzylbromid (1 Mol.) auf 44 g trockenes Silbercyanat (1 Mol.) zeigt sich spontane Wärmeentwicklung bis zum Sieden des Gemenges. Die überdestillirte Flüssigkeit lässt sich zwar bei gebrochener Destillation in mehrere Fraktionen theilen; letztere sind jedoch nie bromfrei. Aus der Hauptfraktion (Sdp. 190—194°) lässt sich durch Ligroin das aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirbare Benzylcyanurat fallen (siehe unten) Schmp. 158—159°.

³⁾ Gattermann und Schmidt diese Berichte XX, 118.

0.2187 g Substanz gaben 0.5813 Kohlensäure und 0.1132 Wasser.

0.2176 g Substanz gaben 21.75 g Stickstoff bei 740.1 B. und 23°

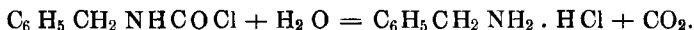
Berechnet für C_8H_7NO		Gefunden
C	72.18	72.48
H	5.26	5.7
N	10.5	10.7

Ohne Zweifel entsteht bei dieser Reaction ein Gemenge von Benzylcyanat und Benzylharnstoffchlorid, was auch schon daraus hervorgeht, dass die Flüssigkeit mit Anilin versetzt neben salzsaurem Anilin nur Phenylbenzylharnstoff (Schmp. 168°) liefert.

Die Reaction geben folgende Gleichungen wieder:

- I. $C_6H_5CH_2NH_2 \cdot HCl + COCl_2 = C_6H_5CH_2NHCOCl + 2HCl$.
- II. $C_6H_5CH_2NHCOCl = HCl + C_6H_5CH_2NCO$.

Die leichte Zersetzlichkeit der Flüssigkeit unter Abscheidung von salzsaurem Benzylamin rührt wohl von dem Wasserdampf der Luft her:



Das Gemenge von Benzylcyanat und Benzylharnstoffchlorid lässt sich durch Destillation nicht trennen; auffallender Weise lässt sich auch das Benzylharnstoffchlorid durch Destillation über trockenem Aetzkalk ¹⁾ unter Salzsäureabspaltung nicht in das Benzylcyanat überführen. Als fassbares Product konnten wir bei diesem Versuche nur Benzylcyanurat nachweisen.

Es scheint demnach das isolirte Benzylcyanat eine ausgesprochene Neigung zur Polymerisation zu besitzen.

Von den aus vorstehend erwähntem Gemenge des Benzylharnstoffchlorides und Benzylcyanates dargestellten Harnstoffderivaten seien folgende erwähnt:

Benzylphenylmethylharnstoff,

aus Benzylharnstoffchlorid und Methylanilin in alkoholischer Lösung. Der Körper ist schwer in reinem Zustande zu gewinnen. Schmelzpunkt 84° aus Benzol mit Ligroin. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol.

	Gefunden	Berechnet
N	11.15	11.66 pCt.

Benzyl-*m*-nitrophenylharnstoff,

aus *m*-Nitroanilin. Schmelzpunkt 188° aus Alkohol. Gelblich gefärbte Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
N	15.32	15.49 pCt.

¹⁾ Gattermann, loc. cit.

Benzyl- α -Naphthylharnstoff.

Analog aus α -Naphthylamin. Schmelzpunkt 203°. Mikroskopische Blättchen aus Alkohol.

	Gefunden	Berechnet
N	10.62	10.14 pCt.

Benzylisobutylharnstoff,
aus Isobutylamin. kleine weisse Nadeln aus wenig Alkohol. Schmelzpunkt 78—79°.

	Gefunden	Berechnet
N	13.15	13.5 pCt.

Benzylpiperidylharnstoff,
aus Piperidin in alkoholischer Lösung. Schmelzpunkt 101—102°; kleine weisse Nadeln aus verdünntem Alkohol.

	Gefunden	Berechnet
N	12.60	12.84 pCt.

608. F. W. Semmler: Ueber Myristicin und seine Derivate.
(II. Abhandlung.)

(Eingegangen am 26. November 1891.)

Myristicinaldehyd.

Aus¹⁾ den hochsiedenden Antheilen des Muskatnuss- und Macisöls lässt sich durch Behandlung mit metallischem Natrium im Vacuum ein indifferenten Körper, das Myristicin, heraustrennen. Die in der früheren Abhandlung angeführten Versuche liessen die Formel $C_{12}H_{14}O_3$ erkennen, ferner dass dieser Körper ein Benzolderivat sei und eine ungesättigte Seitenkette enthalte. Die Oxydationsversuche ergaben folgende Resultate:

Salpetersäure in concentrirtem Zustande wirkt unter Feuererscheinung ein; die Substanz verbrennt fast vollkommen zu Kohlensäure und Oxalsäure, indem sich nur geringe Mengen eines Nitroproducts und einer festen Säure qualitativ nachweisen lassen. Eben- sowenig eignet sich die Salpetersäure in verdünntem Zustande zur Oxydation.

¹⁾ Vgl. I. Abhandlung: Diese Berichte XXIII, 1803.

²⁾ Ein kurzer Bericht über die folgenden Resultate befindet sich im Bericht der »Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur.« (Februar 1889) Vgl. auch Chem. Zeit. 1889.