

160. L. Gattermann und A. Cantzler: Zur Kenntniss der aromatischen Isocyanate.

(Eingegangen am 4. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im 23. Jahrgang dieser Berichte 1218 u. f. haben wir gezeigt, wie man mit Hülfe von fein vertheiltem Kupferpulver die Diazogruppe durch die verschiedensten Reste ersetzen kann. Das auffallendste Resultat dieser Versuche war, dass es auch gelingt, in wässriger Lösung die Diazogruppe durch den Rest der Isocyan säure zu ersetzen und über die Fortsetzung der diesbezüglichen Versuche möchten wir heute berichten.

Phenylcyanat.

Die bei der Umwandlung von Anilin in Phenylcyanat zur Anwendung gelangenden Mengenverhältnisse der verschiedenen Reactive haben wir in der oben citirten Mittheilung S. 1225 bereits angegeben. Es erwies sich als zweckmässig, die Reaction nicht in einem Glase sondern, um ein Umgiessen zu vermeiden, in einem geräumigen Scheidetrichter vorzunehmen. Nach beendigter Reaction schüttelt man das Cyanat nicht wie früher angegeben, mit Aether, sondern mit Chloroform aus. Da in Folge des in der Flüssigkeit suspendirten Kupfers die zwei Schichten sich nur unvollständig trennen, so filtrirt man das Reactionsgemisch sammt der Chloroformschicht zunächst an der Saugpumpe am Besten durch einen Bücher'schen Trichter ab, trocknet die Chloroformschicht mit Chlorcalcium, destillirt das Lösungsmittel ab und unterwirft den Rückstand der Rectification. Aus 10 g Anilin erhielten wir auf diese Weise bis zu 2.5 g reines Phenylcyanat, welches zwischen 163—165° siedete. Diese etwas mangelhafte Ausbeute kann nicht befremden, wenn man bedenkt, dass das Cyanat durch Wasser ja schon in der Kälte zersetzt wird; es erscheint vielmehr immerhin noch überraschend, dass man einen solchen Körper überhaupt in wässriger Lösung darstellen kann. — Es ist selbstverständlich, dass zum Gelingen der Reaction möglichst schnelles Arbeiten unerlässlich ist.

***o*-Tolylcyanat**

wurde in der gleichen Weise wie Phenylcyanat dargestellt, nur gelangten dabei 11 g *o*-Toluidin zur Anwendung. Die Ausbeute ist hier eine bedeutend bessere als beim Anilin, denn aus obiger Menge erhielten wir bei einer erstmaligen Rectification 7 g Tolylcyanat, welches bei einer nochmaligen Destillation 5 g reines, zwischen 184 bis 187° siedendes Product lieferte. Da somit das *o*-Tolylcyanat ein leicht zugänglicher Körper geworden ist, so haben wir eine Anzahl von Synthesen mit demselben ausgeführt, welche man bislang mit

dem nach den alten Methoden am leichtesten erhältlichen Phenylcyanat auszuführen pflegte.

Zunächst sei nur kurz erwähnt, dass *o*-Tolylcyanat sich unter lebhafter Erwärmung mit Anilin, *o*-Toluidin u. s. w. zu disubstituirten Harnstoffen, welche bereits auf andere Weise erhalten sind, verbindet.

o-Tolylcyanat und *o*-Kresol

reagiren bereits in der Kälte auf einander; zweckmässig erwärmt man jedoch das Reaktionsgemisch einige Stunden auf dem Wasserbade. Das Reaktionsproduct wurde zur Entfernung von unverändertem Cyanat und Kresol mit kaltem Ligroin gewaschen und dann aus Eisessig umkrystallisirt. Wir erhielten so farblose Nadeln, welche bei 126° schmolzen und sich bei der Analyse als *o*-Tolylcarbaminsäure-Tolyläther erwiesen.

0.8666 g Substanz lieferten bei 16° C und 758 mm Barom. 18.6 ccm Stickstoff.

Berechnet	Gefunden
für $(C_6H_3 \cdot C_6H_4 \cdot OOC \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)$	
N 5.81	5.90 pCt.

Beim Erhitzen zerfällt dieser Körper wieder in die Componenten, aus denen er entstanden ist.

o-Tolylcyanat und β -Naphthol

wurden in äquimolecularen Mengen in einer zugeschmolzenen Röhre 3 Stunden auf 160° erhitzt. Das Reaktionsproduct, der *o*-Tolylcarbaminsäure- β -Naphthyläther, krystallisirte aus Eisessig in farblosen Blättern vom Schmelzpunkte 149°.

0.2954 g Substanz lieferten bei 17° C und 754 mm Barom. 13.1 ccm Stickstoff.

Ber. für $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOC_{10}H_7$	Gefunden
N 5.05	5.13 pCt.

In der gleichen Weise haben wir dann weiterhin aus den verschiedensten einwerthigen Phenolen Carbaminsäureäther dargestellt, auf deren nähere Untersuchung jedoch verzichtet, da es uns nur darum zu thun war, die Anwendbarkeit des *o*-Tolylcyanates zur Charakterisirung derartiger Körper zu erweisen.

o-Tolylcyanat und Benzylalkohol

vereinigen sich nach sechsständigem Erwärmen auf dem Wasserbade oder in der Wasserbadkanone zu *o*-Tolylcarbaminsäurebenzyläther, welcher aus Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 83 bis 84° krystallisirt.

0.1371 g Substanz lieferten 6.9 ccm Stickstoff bei 17° und 755 mm Barom.

Ber. für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	Gefunden
N 5.81	5.80 pCt.

o-Tolylcyanat und Resorcin

vereinigen sich bei 6stündigem Erhitzen von 2 Mol. Gewichten des ersteren mit 1 Mol. Gewicht des letzteren in einer Bombe auf 120° zu dem *o*-Tolylcarbaminsäure-*m*-Phenylenäther. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättern, welche bei 153—154° schmelzen.

0.2441 g Substanz lieferten 16.1 ccm Stickstoff bei 16° und 741 mm Barom.

Ber. für $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO})_2 \text{C}_6\text{H}_4$	Gefunden
N 7.44	7.45 pCt.

o-Tolylcyanat und Hydrochinon,

4 Stunden auf 150° erhitzt, liefern den aus Eisessig in langen Nadeln krystallisirenden und bei 206.5° schmelzenden β -Phenylenäther.

0.2288 g Substanz lieferten 15 ccm Stickstoff bei 14° C und 744 mm Druck.

Berechnet	Gefunden
N 7.44	7.51 pCt.

o-Tolylcyanat und Benzoin,

zu gleichen Molekülen zunächst 12 Stunden in der Wasserbadkanone und dann noch 6 Stunden auf 125° erhitzt, lieferten ein harziges Reactionsproduct, welches mit kaltem Ligroin behandelt und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Wir erhielten so farblose Säulen, welche bei 125° schmolzen und bei höherer Temperatur in ihre Componenten zerfielen.

0.1653 g Substanz lieferten 5.9 ccm Stickstoff bei 17° C und 754 mm Barom.

Berechnet		Gefunden
für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{COO} \cdot \begin{array}{l} \text{CH} \\ \\ \text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$		
N 4.06		4.12 pCt.

Ueber die Einwirkung des *o*-Tolylcyanates auf Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin hat Herr Dr. Auwers (voriger Jahrgang dieser Berichte S. 1778) bereits berichtet.

o-Tolylcyanat und Benzamid

vereinigen sich beim Erwärmen auf 125° zu Benzoyl-*o*-Tolylharnstoff, welcher aus Eisessig in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 210° krystallisirt.

0.3242 g Substanz lieferten 31.3 ccm Stickstoff bei 18° und 756 mm Barom.

Ber. für CO	$\left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$	Gefunden
N	11.02	11.10 pCt.

Die beschriebenen Versuche zeigen, dass das *o*-Tolylcyanat wie das Phenylcyanat sich mit den verschiedensten Phenolen, Alkoholen, Amiden u. s. w. zu wohlcharakterisirten und leicht in reinem Zustande zu erhaltenden Verbindungen vereinigt.

m-Tolylcyanat

wurde in der gleichen Weise wie sein oben beschriebenes Isomere erhalten; nur ist hier wie beim Anilin die Ausbeute keine so befriedigende. Der Siedepunkt dieses Cyanates liegt bei 195—198°. Um diesen Körper als Cyanat zu erweisen, wurde derselbe mit *m*-Toluidin versetzt und unter lebhafter Erwärmung erhielten wir so eine aus Eisessig in farblosen Nadeln krystallisirende Substanz, welche bei 203° schmolz und sich bei der Analyse als der noch unbekannt Di-*m*-Tolylharnstoff erwies.

0.1818 g Substanz lieferten 18.6 ccm Stickstoff bei 16° und 749 mm Barom.

Ber. für CO	$\left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{array} \right.$	Gefunden
N	11.66	11.75 pCt.

Auch das bereits bekannte *p*-Tolylcyanat konnte in der gleichen Weise erhalten und durch Ueberführung in den bei 255° schmelzenden Di-*p*-Tolylharnstoff charakterisirt werden.

m-Xylilcyanat

wurde aus symmetrischen *m*-Xylidin (1:3:5) dargestellt und zwar erhielten wir aus 12 g der Base bis zu 2 g des Cyanates, welches bei 205° siedete. Dasselbe reagirt direct mit Xylidin unter Bildung des Dixylharnstoffes, welcher aus Eisessig in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 250—251° krystallisirt.

0.1732 g Substanz lieferten 16 ccm Stickstoff bei 18° und 748 mm Barom.

Ber. für CO	$\left(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right. \right)_2$	Gefunden
N	10.45	10.49 pCt.

Pseudocumylcyanat

siedet bei ca. 225—230° und liefert mit Pseudocumidin den bei 274° schmelzenden Di-Pseudocumylharnstoff.

0.1602 g Substanz lieferten 13.4 ccm Stickstoff bei 16° und 746 mm Barom.

Ber. für CO	$\left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot (\text{CH}_3)_3 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot (\text{CH}_3)_3 \end{array} \right.$	Gefunden
N	9.46	9.57 pCt.

p-Bromphenylcyanat

liess sich, wengleich in wenig befriedigender Ausbeute, nach der gleichen Methode aus *p*-Bromanilin gewinnen. Dasselbe siedet bei 215—220°. Mit Anilin vereinigt es sich unter lebhafter Erwärmung zu Bromdiphenylharnstoff, welcher aus Eisessig in silberglänzenden Blättern, die bei 180° zu sublimiren anfangen, krystallisirt.

0.0802 g Substanz lieferten 6.7 ccm Stickstoff bei 16° und 751 mm Barom.

0.1414 g Substanz lieferten 0.0927 g Bromsilber.

Ber. für CO	$\left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br} \end{array} \right.$	Gefunden
N	9.33	9.39 pCt.
Br	27.49	57.89 »

Nitrotolylcyanat.

Diazotirtes *m*-Nitro-*p*-Toluidin reagirte mit Kaliumcyanat und Kupferpulver in normaler Weise, indem sich unter Stickstoffentwicklung ein Oel abschied, welches die charakteristischen Eigenschaften der Isocyanate besass. Als dasselbe jedoch zum Zweck der Reinigung der Destillation unterworfen wurde, zersetzte sich dasselbe plötzlich unter gelinder Explosion. Da es uns so nicht gelang, das Cyanat selbst in reinem Zustande zu erhalten, so haben wir uns darauf beschränkt das erhaltene Rohproduct dadurch zu identificiren, dass wir dasselbe durch Erwärmen mit Nitrotoluidin in den bereits bekannten Di-Nitrotolylharnstoff überführten. Wir erhielten denselben in Form von rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 235°, während Perkin denselben bei 233° liegend angiebt.

p-Aethoxyphenylcyanat

liess sich aus *p*-Phenetidin erhalten und zeigte einen Siedepunkt von 230—235°. Dasselbe vereinigt sich mit *p*-Phenetidin zu Diäthoxydiphenylharnstoff, welcher aus Eisessig in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 225—226° krystallisirt.

0.3109 g Substanz lieferten 25.8 ccm Stickstoff bei 19° und 751 mm Barom.

Ber. für CO	$(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_2$	Gefunden
N	9.33	9.39 pCt.

In der Literatur ist bereits von Köhler (Journal für prakt. Chemie 29 [2], 259) das gleiche Cyanat beschrieben. Dasselbe wurde durch Destillation von Aethoxyphenylurethan mit Phosphorsäureanhydrid erhalten und soll einen Schmelzpunkt von 219° besitzen. Nach Köhler reagirte dasselbe selbst bei zweistündigem Erhitzen nicht mit Alkohol; ferner wird dasselbe durch fünfstündiges Kochen mit Natronlauge nicht zersetzt. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die Substanz Köhler's kein Cyanat war; möglicherweise war dieselbe der oben beschriebene Harnstoff.

Die vorstehenden Versuche zeigen, dass sich in den verschiedensten Reihen Diazoverbindungen in Cyanate überführen lassen. Allerdings betragen die Ausbeuten in den meisten Fällen nur 20 bis 30 pCt. der Theorie; allein in der Reihe des *o*-Toluidins verläuft die Reaction glatter und wenn es sich darum handeln sollte, schnell eine kleine Menge eines Isocyanates zu gewinnen, so dürfte es sich empfehlen nach obiger Methode das *o*-Tolylcyanat darzustellen¹⁾.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Bezüglich der Wirkung des Kupferpulvers hat mein Freund T. Sandmeyer im 23. Jahrgang dieser Berichte S. 1881 die Ansicht ausgesprochen, dass speciell bei dem Ersatz der Diazogruppe durch Chlor nicht das Kupfer sondern vielmehr das Kupferchlorür, welches sich zum Theil aus dem oberflächlich oxydirten Kupfer und der Salzsäure, zum Theil aus dem Kupfer und dem Chlor der Diazoverbindung bildet, das wirksame Agens sei und dass unsere Methoden deshalb im Princip übereinstimmen. Auf Grund der soeben beschriebenen Versuche kann ich mich dieser Ansicht nicht vollkommen anschliessen. Wäre Sandmeyer's Annahme richtig, so müsste auch hier das Kupferoxydul, welches ohne Zweifel stets an der Oberfläche des leicht oxydirbaren Kupferpulvers sich befindet, die wirksame Substanz sein. Nun ist bekanntlich aber Kupferoxydul bei Gegenwart von Schwefelsäure nicht beständig, dasselbe wird vielmehr sofort zu Kupferoxyd und Kupfer umgesetzt; da nun ersteres auf Diazoverbindungen nicht einwirkt, so muss dem fein vertheilten metallischen Kupfer die gleiche Eigenschaft wie dem Kupferoxydul zugeschrieben werden. Bei Gegenwart von Salzsäure wirkt ohne Zweifel das Kupferchlorür mit; allein es erscheint mir nach den oben beschriebenen Versuchen wahrscheinlich, dass auch nebenher das freie Kupfer im gleichen Sinne an der Reaction theilnimmt.

Gattermann.