

Temperatur zum Festwerden kommen und schwerer wieder zum Auftauen gebracht werden, als die Trinitroglycerin-Sprengstoffe.

Nachdem also nunmehr die Nitate des Glycerins rein dargestellt und sorgfältiger studiert worden sind, scheint es uns, daß für die Industrie das vorteilhafteste dieser Nitate immer noch dasjenige bleibt, das Nobel in der Sprengtechnik zur Herrschaft gebracht hat, das Trinitroglycerin.

Die ersten Versuche zur Isolierung des Mono- und Dinitrats des Glycerins in unserem Institut habe ich gemeinsam mit Hrn. Dr. Haanen, den Hauptanteil der Untersuchung aber mit Hrn. Dr. Stöhrer durchgeführt. Beiden Herren sage ich hiermit für ihre wertvolle Mitarbeit, die mancherlei experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden hatte, meinen besten Dank.

209. R. Stollé: Über die Bildung von Carbodiphenylimid aus Phenylisocyanat.

(Eingegangen am 21. März 1908.)

Versuche, Benzaldehyd an Phenylisocyanat anzulagern, wobei Erhitzen erforderlich schien, bedingten, das Verhalten des Phenylisocyanats selbst bei höherer Temperatur zu untersuchen. Wurde dieses längere Zeit (24 Stdn.) im geschlossenen Rohr auf 180° erhitzt, so war beim Öffnen starker Druck wahrnehmbar. Das entweichende Gas erwies sich als Kohlensäure. Der dickflüssige¹⁾ Bombeninhalt wurde in der Weise verarbeitet, daß zunächst das unveränderte Phenylisocyanat im Vakuum bei einer 100° nicht übersteigenden Badtemperatur abdestilliert wurde, der Rückstand mit Äther aufgenommen und das von dem ätherunlöslichen Anteil, dessen Untersuchung noch aussteht, getrennte Filtrat eingedunstet und der Destillation im Vakuum unterworfen wurde. Die bei 11 mm Druck bei 163—165° übergangende Fraktion wurde durch Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und Verhalten als Carbodiphenylimid erkannt.

0.1745 g Sbst.: 0.5142 g CO₂, 0.0856 g H₂O. — 0.2607 g Sbst.: 32.5 ccm N (17°, 763 mm).

C₁₃H₁₀N₂. Ber. C 80.40, H 5.15, N 14.4.

Gef. » 80.36, » 5.50, » 14.5.

Ber. Mol.-Gew. 194. Gef. Mol.-Gew. 213.

¹⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte 18, 764 [1885], hatte schon festgestellt, daß Phenylisocyanat »längere Zeit über 200° erhitzt, sich allmählich verändert; es entsteht eine dicke, zähe Flüssigkeit, welche aber keine Neigung zum Krystallisieren zeigte«.

Reines Diphenyldiisocyanat (nach A. W. Hofmann¹⁾ aus Phenylisocyanat mit Triäthylphosphin gewonnen und aus Benzol umkrystallisiert) spaltet sich beim Erhitzen fast vollständig in Phenylisocyanat, welches überdestilliert. Bei einigen Versuchen (ob Verunreinigungen oder Art des Erhitzens die Ursache waren, ist nicht mit Sicherheit festgestellt worden) erstarrte der Rückstand, wenn das Erhitzen bei etwa 250° unterbrochen wurde, und erwies sich als Triphenylisocyanurat.

Dieses ist von A. W. Hofmann einmal beim Erhitzen von Phenylisocyanat mit Kaliumacetat²⁾ und dann beim Kochen von Triphenylisomelamin mit Alkohol und Salzsäure³⁾ erhalten worden.

Das nach der ersteren Vorschrift dargestellte Produkt krystallisiert aus Benzol in glänzenden, harten Krystallen, die 1 Mol. Krystallbenzol enthalten, aber unter Abgabe desselben schnell verwitern.

0.2976 g Subst.: 25.0 ccm N (11°, 746 mm). — 1.0118 g Subst.: 0.179 g Gewichtsverlust nach 30-stündigem Stehen im Exsiccator.

$C_{21}H_{15}O_3N_3 + C_6H_6$. Ber. N 9.65, C_6H_6 17.9.

Gef. » 9.78, » 17.7.

Triphenylisocyanurat⁴⁾ krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Nadelchen.

0.247 g Subst.: 24.2 ccm N (6.5°, 752 mm).

$C_{21}H_{15}O_3N_3$. Ber. N 11.76. Gef. N 11.73.

Dieses spaltet sich beim Erhitzen auf etwa 300° fast quantitativ in Kohlensäure und Carbodiphenylimid.

Bei der Darstellung des Triphenylisocyanurats aus Phenylisocyanat und Kaliumacetat wurde die Bildung einer in Wasser unlöslichen, bei 220° schmelzenden Säure beobachtet, die ebenso wie der schon von A. W. Hofmann beobachtete gelbe Körper den Gegenstand weiterer Untersuchungen bilden soll.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Diese Berichte **4**, 246 [1871].

²⁾ Ann. d. Chem., Suppl. **1**, 57 und diese Berichte **18**, 764, 3225 [1885].

³⁾ Diese Berichte **3**, 268 [1870].

⁴⁾ Molekulargewichtsbestimmung s. A. Hantzsch und L. Mai, diese Berichte **28**, 2472 [1895].