

272. J. v. Braun und H. Deutsch: Pentamethylen- diisocyanat.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 4. Juli 1912.)

Verbindungen, welche den Isocyanäsäurerest $-N:C:O$ zweimal im Molekül enthalten, sind unseres Wissens bis jetzt völlig unbekannt bis auf einen von Bender in dessen Dissertation¹⁾ beschriebenen Körper $C_8H_4N_2O_2$. Dieser ist aus *m*-Phenylen-diurethan mit Phosphorpentoxyd erhalten worden, über seine Natur als Diisocyanat läßt sich aber in Ermangelung näherer Angaben über sein chemisches Verhalten wohl nichts sicheres sagen. Die Darstellung eines --- und zwar der Fettreihe angehörenden --- Diisocyanäsäureesters schien uns nicht ohne Interesse und zwar für die Beleuchtung der Frage, in welchem Maße wohl die Veränderlichkeit eines Isocyanats wächst, wenn sich der Complex $-N:C:O$ zweimal im Molekül wiederholt; darüber hinaus war es uns, namentlich mit Rücksicht auf einige letztlich in der fettaromatischen Reihe erhaltene, schwer durch Derivate charakterisierbare Alkohole und Amine von Wert festzustellen, welche Eigenschaften wohl die von einem Diisocyanat ableitbaren Harnstoffe und Urethane im Vergleich zu den Derivaten der Monoisocyanate besitzen. — Von den nunmehr bis zum zwölften Glied zugänglichen aliphatischen Dijodiden $J.(CH_2)_x.J$ ²⁾ wählten wir für unsere Versuche das am leichtesten darstellbare 1.5-Dijod-pentan, $J.(CH_2)_5.J$. Vermischt man es mit gut getrocknetem Silbercyanat und erwärmt auf dem Wasserbade, so findet nach einigen Minuten eine sehr energische Reaktion statt: unter vorübergehendem Auftreten eines fürchterlichen Isocyanat-Geruchs färbt sich die Masse gelb und erstarrt zu einem zusammengebackenen Klumpen, dem mit Äther nur wenige Tropfen einer noch schwach jodhaltigen Flüssigkeit entzogen werden können. Zweckmäßiger vermischt man das Silbersalz mit etwa dem vierfachen Volum feinen Seesands und setzt das Jodid, in dem dreifachen Volumen Äther gelöst, hinzu: beim Erwärmen der breiigen Masse auf dem Wasserbade verdampft erst der Äther, und sobald er sich verflüchtigt hat, setzt sich das sehr gleichmäßig in der Masse verteilte Jodid energisch, aber ohne heftige Reaktion mit Silbercyanat um: die gelbe, fein gepulverte Masse liefert beim Ausziehen mit trockenem Äther eine bedeutend größere, wenn auch lange nicht theoretische Quantität einer jodfreien Flüssigkeit, die ihrem Geruch und ihrem

¹⁾ Beilstein IV, S. 575.

²⁾ Vergl. J. v. Braun und E. Danziger, B. 45, 1970 [1912].

chemischen Verhalten nach das Pentamethylen-diisocyanat darstellt. Rein erhalten läßt sie sich allerdings nicht: schon nach kurzem Stehen, viel schneller natürlich beim Erwärmen, verwandelt sie sich in eine feste, amorphe, in organischen Lösungsmitteln unlösliche Masse, die sehr wahrscheinlich das polymere Cyanurat darstellt und deren Bildung bei der Entstehungsreaktion die relativ geringe Ausbeute an Isocyanat erklärt.

0.1804 g Sbst.: 23.9 ccm N (17°, 738 mm).

$[\text{CO:N} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{N:CO}]_3$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.83.

Verarbeitet man frisch dargestelltes Diisocyanat gleich weiter, so kann man es mit Leichtigkeit in Diharnstoffe und Diurethane verwandeln. Von diesen zeichnen sich bloß die Verbindungen mit aromatischen Komplexen durch relativ große Schwerlöslichkeit und gute Krystallisationsfähigkeit aus.

Der Diphenyl-pentamethylen-diharnstoff $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, der momentan bei Zusatz von Anilin gebildet wird, krystallisiert aus Alkohol in schönen, farblosen Kryställchen vom Schmp. 202°.

0.1662 g Sbst.: 0.4068 g CO_2 , 0.1084 g H_2O — 0.1496 g Sbst.: 21.6 ccm N (25°, 759 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$. Ber. C 67.06, H 7.06, N 16.47.

Gef. » 66.76, » 7.30, » 16.52.

Die entsprechende Verbindung aus Äthyl-anilin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, ist in Alkohol etwas leichter löslich und schmilzt bei 134°.

0.1113 g Sbst.: 13.8 ccm N (23°, 750 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2$. Ber. N 14.14. Gef. N 14.02.

Das durch kurze Einwirkung von Phenol und Zusatz von Alkali gebildete Diphenyl-urethan $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$, scheidet sich beim Stehen der alkoholischen Lösung in zu kugeligen Gebilden vereinigten Kryställchen ab und schmilzt bei 113—114°.

0.1173 g Sbst.: 8.6 ccm N (25°, 758 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. N 8.2. Gef. N 8.15.

Die Verbindungen, die man aus aliphatischen und fettaromatischen Alkoholen und Aminen erhält, besitzen im Gegensatz zu den rein aromatischen Derivaten keinerlei besonders wertvolle Eigenschaften: sie krystallisieren zum Teil sehr schlecht, schmelzen ganz tief, so daß für ihre Charakterisierung das Pentamethylen-diisocyanat im allgemeinen ohne besondere Vorteile sein dürfte. Was die Unbeständigkeit der Verbindung betrifft, so wird sie sich zweifellos im selben Grade bei den Homologen wiederfinden.