

170. R. Leuckart: Ueber einige Reaktionen der aromatischen Cyanate ¹⁾.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 14. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die »Beobachtungen von Hugo Eckenroth«, welche A. W. Hofmann im letzten Hefte der Berichte mittheilt²⁾ sowie die Mittheilung von Fr. Gumpert³⁾ über Phenylcyanat veranlassen mich, in Kürze schon jetzt einige Beobachtungen über diese Körperklasse mitzutheilen, deren Veröffentlichung eigentlich an anderem Orte im Zusammenhange in Aussicht genommen war.

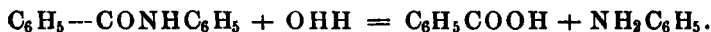
Schon vor längerer Zeit beobachtete ich, dass Phenylcyanat bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen leicht in Reaktion treten kann. Bei Einwirkung von Phenylcyanat auf Benzol z. B. resultirt ein Produkt, welches die Zusammensetzung



zeigt, entsprechend seiner Bildung aus gleichen Molekülen Cyanat und Kohlenwasserstoff:



Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 159° und auch das chemische Verhalten der Verbindung spricht dafür, dass das Anilid der Benzoëssäure vorliegt. Chemischen Agentien gegenüber ist nämlich der Körper höchst beständig, erst beim Schmelzen mit Aetzkali tritt glatte Spaltung in Anilin und Benzoëssäure ein:



Analog dem Phenylcyanat wirkt *p*-Tolulylcyanat und wie es scheint auch Naphtylcyanat.

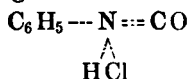
Bezüglich des Chemismus der Reaktion bemerke ich schon jetzt, dass dieselbe wohl nicht auf einer glatten Vereinigung der beiden Componenten beruht, dieselbe lässt sich wenigstens nicht durch andere Agentien als Aluminiumchlorid z. B. concentrirte Schwefelsäure herbeiführen, vielmehr scheinen verschiedene Gründe dafür zu sprechen, dass die Reaktion in zwei Phasen verläuft. Zunächst nämlich werden von dem Cyanate die Bestandtheile eines Moleküles Salzsäure absorbirt unter Bildung des schon früher beobachteten »salzsauren Salzes«. Dasselbe

¹⁾ Der Güte des Herrn Dr. P. W. Hofmann in Ludwigshafen verdanke ich eine grössere Quantität Phenylcyanat sowie auch Phosgen, wofür ich mir erlaube auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 516.

³⁾ Journ. für prakt. Chemie XXI, 119.

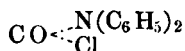
stellt jedoch nicht entsprechend einem »schwach basischen Verhalten« der Cyanate die Verbindung:



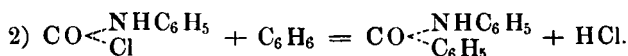
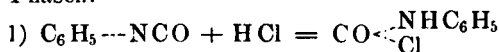
dar, sondern ist als das Chlorid der Phenylcarbaminsäure



Monophenylharnstoffchlorid ¹⁾, analog dem Diphenylharnstoffchlorid Michler's



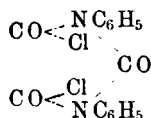
aufzufassen und als wahres Säurechlorid befähigt, mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid im Sinne der Friedel und Crafts'schen Reaktion in Wirkung zu treten. So erfolgt die Bildung von Benzanilid aus Phenylcyanat und Benzol in den beiden Phasen:



Diese Beobachtung liess sich nach verschiedener Richtung hin verwerthen.

Zunächst sind, wie Versuche ergeben haben, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Prüssing unternommen habe, alle wahren Homologe des Benzols befähigt, diese Reaction mit den Cyanaten ein-

¹⁾ Ein ähnlicher Körper, beziehentlich ein Derivat dieses Chlorids scheint sich durch Vereinigung von Cyanat mit Phosgen zu bilden. Hentschel (diese Berichte XVII, 1284) bemerkt gelegentlich der Mittheilung seiner Methode zur Darstellung des Cyanates aus Phosgen und Anilin, »dass das so erhaltene rohe Cyanat die Eigenthümlichkeit zeigt, beträchtliche Mengen von Salzsäure zu lösen und dann nach einigem Stehen zu erstarren. Diese Neigung wurde nach der Destillation, bei welcher Salzsäuredämpfe auftreten, nicht weiter bemerkt«. Bei einigen Versuchen Phenylcyanat nach der Hentschel'schen Methode darzustellen, erhielt ich als Destillationsprodukt nur eine weisse feste Masse; dieselbe gab dann beim Erhitzen auf circa 100° reichliche Mengen Phosgen ab und es resultirte reines Cyanat. Quantitative Versuche ergaben ziemlich genau, dass 2 Molekül Cyanat mit 1 Molekül Phosgen in dieser Verbindung vereinigt sind. Sie stellt dieser Zusammensetzung nach dann vielleicht ein Derivat des Carbonyl-Diphenyldiharnstoffs dar — Carbonyldiphenyldiharnstoffchlorid,



zugehen. Bezüglich der Gesetzmässigkeiten bei dem Eintritt der Carbonylgruppe in den Benzolrest der Kohlenwasserstoffe hat sich ergeben, dass einer vorhandenen Seitenkette gegenüber stets das Parawasserstoffatom durch den Rest $\text{COHN C}_6\text{H}_5$ substituiert wird, vorausgesetzt, dass dieses Wasserstoffatom nicht schon anderweitig besetzt ist. Dieser Umstand ist jedoch nicht Bedingung für den Eintritt der Reaktion überhaupt, wie durch das Verhalten des Paraxylols gegen Phenylcyanat bewiesen wird. Auch Phenylbenzol — Diphenyl — zeigt die Reaktion, indem das Anilid der *p*-Phenylbenzoesäure gebildet wird, indessen ist es nicht gelungen, das substituierende aromatische Kohlenwasserstoffradikal nochmals mit Phenylcyanat in Reaktion treten zu lassen und so die Bildung einer Diphenyldicarbonsäure zu bewerkstelligen.

Auch Naphtalin und andere complicirter constituirte Kohlenwasserstoffe reagiren mit Cyanaten, indessen sind diese Versuche noch nicht abgeschlossen.

Substitution der Wasserstoffatome der Kohlenwasserstoffe durch elektronegative Atome oder Atomgruppen — Cl, Br, N_2O_2 , CN — scheint die Reaktion ganz zu verhindern.

Wie A. W. Hofmann¹⁾ schon früher gezeigt und Gumpert²⁾ neuerdings bestätigt hat, wirken auf Phenole die Cyanate in der Weise ein, dass analog der Wirkungsweise der Alkohole Urethane erzeugt werden. Hierzu kann ich bemerken, dass auch bei Gegenwart von Aluminiumchlorid die Reaktion ganz in gleicher Weise verläuft, nur viel schneller und bei niederer Temperatur vor sich geht als sie beim blossen Erhitzen der Componenten erzielt wird. Es genügt Phenylcyanat und Phenol auf 40—50° zu erwärmen, um dann durch nur ganz geringe Mengen von Aluminiumchlorid eine glatte Vereinigung in ganz kurzer Zeit herbeizuführen.

Herr Schmidt hat so das Reaktionsprodukt mit dem constanten Schmelzpunkt 124° erhalten, sonst in allen seinen Eigenschaften übereinstimmend mit den Angaben von A. W. Hofmann über den Phenylcarbaminsäurephenyläther.

Trat demnach bei dieser Reaktion zwischen Cyanat und Phenol das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe zunächst in Aktion, so war es von Interesse zu untersuchen, wie die Einwirkung verlaufen wird, falls die Hydroxylgruppe der Phenole festgelegt ist.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend wurden die Phenetole auf ihr Verhalten gegen Cyanat geprüft. Sind diese Versuche auch noch nicht abgeschlossen, so bemerke ich doch schon jetzt, dass beim Behandeln von Phenetol mit Cyanat bei Gegenwart von Aluminium-

¹⁾ Diese Berichte IV, 249.

²⁾ loc. cit.

chlorid ein Körper vom Schmelzpunkt 166° resultirt, welcher seiner Zusammensetzung nach aus 1 Molekül Phenetol und 1 Molekül Cyanat entstanden ist. Derselbe ist zunächst dadurch charakterisirt, dass er beim Erhitzen unzersetzt destillirt, ohne dass hierbei der Geruch nach Cyanat auftritt. Zur weiteren Charakterisirung behalte ich mir weitere Versuche vor.

Ebenso gedenke ich die Wirkungsweise der Cyanate auf tertiäre aromatische Basen in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen. Voraussichtlich werden auch hier analog dem verschiedenen Verhalten der Säurechloride gegenüber primären, sekundären und tertiären Basen, da die reaktionsfähigeren Wasserstoffatome der Amidogruppe festgelegt sind, Reaktionen sich herbeiführen lassen, bei welchen Wasserstoffatome des Benzolrestes in Aktion getreten sind.

Im Anschluss hieran erwähne ich, dass ich veranlasst durch die beobachteten Thatsachen einige Versuche habe ausführen lassen, über welche Herr Wrampelmeyer demnächst berichten wird, um festzustellen, in wie weit die Reaktionsfähigkeit der Cyanate — zunächst Aminin gegenüber beeinflusst wird, wenn letztere elektronegativ — Cl, Br, NO₂, COOH, SO₂OH substituiert sind, Versuche bei welchen namentlich auch auf die relative Stellung der substituierenden Atomgruppe zur Amidogruppe Rücksicht genommen ist.¹⁾

Es zeigt sich hierbei, dass eine elektronegative Atomgruppe — in Ortho- und Parastellung — die Reaktion nur in Bezug auf die Energie derselben beeinflusste, weit weniger noch in Metastellung. Zwei derartige Atomgruppen indessen — es wurden bis jetzt Körper untersucht, welche in Ortho-Parastellung zur Amidogruppe substituiert sind — scheinen schon den Eintritt der Reaktion überhaupt zu verhindern.

Ferner hat Herr Herzberg auf meine Veranlassung die Einwirkung von Phenylcyanat auf Diamine — zunächst Orthodiamine — zu untersuchen begonnen und vorläufig dabei seine Aufmerksamkeit auf diejenigen Körper gerichtet, welche durch Vereinigung von 1 Molekül Cyanat mit 1 Molekül Diamin — orthoamidirte Diphenylharnstoffe — gerichtet. Dieselben lassen sich bei vorsichtig geleiteter Operation leicht gewinnen und sind durch schwach basische Eigenschaften charakterisirt. Von Interesse scheint namentlich das Verhalten dieser Körper beim Erhitzen bez. beim Behandeln mit Salzsäure, sowie die Einwirkung von salpetriger Säure zu sein. Im ersten Falle resultiren unter Abspaltung von Anilin Condensationspro-

¹⁾ E. Lellmann (diese Ber. XVII, 2719) hat währenddessen ähnliche Versuche für die Senföle in Aussicht gestellt; die hier erwähnten waren schon begonnen und in einer vorläufigen Mittheilung in den »Nachrichten von der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen« vom 20. August 1884 angekündigt, so dass kein Grund vorlag, dieselben deshalb aufzugeben.

dukte, während bei letzterer Reaktion eine schön krystallisirende, wohl charakterisirte Verbindung mit hohem Stickstoffgehalte — vermuthlich den Azimidokörpern zugehörend — erhalten würde.

Indessen sind auch diese vor der Hand noch nicht zum Abschluss gebracht und soll daher durch diese kurze Mittheilung nur die unge störte Bearbeitung derselben gesichert werden.

Göttingen, den 13. März 1885.

171. Otto N. Witt: Ueber Nitrosoderivate aromatischer Diamine.

(Eingegangen am 17. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nitrosodimethylanilin und das demselben entsprechende Nitrosophenol wurden gleichzeitig entdeckt¹⁾ und auf das Genaueste studirt. Für das Resorcin wurde später nachgewiesen, dass es sowohl ein Mono-²⁾ wie ein Dinitrosoderivat³⁾ zu erzeugen im Stande ist. Die diesen Nitrosoresorcinen entsprechenden Nitrosoamine aber sind bis jetzt meines Wissens nicht beschrieben worden. Ich habe daher zur Ausfüllung dieser Lücke einige Versuche angestellt, deren Resultate ich als vorläufige Notiz der Gesellschaft vorlegen möchte.

Löst man rohes Tetramethylmetaphenyldiamin, welches durch Erhitzen salzsauren Metaphenyldiamins mit überschüssigem Methylalkohol auf 160—170° dargestellt wurde, in überschüssiger verdünnter Salzsäure und tröpfelt zu dieser Lösung unter guter Kühlung eine mässig verdünnte Auflösung von Natriumnitrit, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraunroth und scheidet einen krystallinischen, aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag ab, welcher abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem, etwas angesäuerten Wasser umkrystallisirt wird. Nach einmaliger Wiederholung dieses Verfahrens ist der Körper ganz rein und bildet dann tiefgranatrotte, fast schwarze Nadeln von lebhaftem Glanze, welche in reinem Wasser mit schön weinrother Farbe löslich sind. Dieselben wurden der Analyse unter-

¹⁾ Baeyer und Caro, diese Berichte VII, 809.

²⁾ Fèvre, Comptes rendus 96, 790; Bindschedler und Busch, D. R.-P. 14622, diese Berichte XIV, 1589.

³⁾ Fitz, diese Berichte VIII, 631.