

### 103. Hugo Eckenroth: Vermischte Beobachtungen.

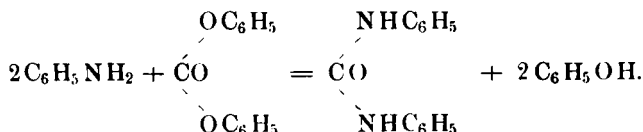
(Aus einem Briefe mitgetheilt von A. W. Hofmann.)

#### 1. Einwirkung von Anilin, *o*- und *p*-Toluidin und Naphtylamin auf Diphenylcarbonat.

Diphenylharnstoff, *o*- und *p*-Ditolylharnstoff, Dinaphtylharnstoff.

Wie bekannt, erhält man durch Einwirkung von Phosgen auf Anilin Carbanilid; dieser zusammengesetzte Harnstoff ist in den verschiedenen Lösungsmitteln schwer löslich, lässt sich daher schlecht umkrystallisiren, was seine Darstellung im Grossen aus Phosgen und Anilin nicht allein sehr kostspielig, sondern auch sehr zeitraubend macht. Es dürfte vielleicht von Interesse sein eine Methode zu beschreiben, nach welcher man mit Leichtigkeit sehr schöne weisse Nadeln von Carbanilid erhält, ohne hierbei umkrystallisiren zu müssen. Nach Hentschel stellt man Harnstoff dar, indem man gasförmiges Ammoniak in geschmolzenes Diphenylcarbonat leitet. Nimmt man nun statt Ammoniak, Anilin und Diphenylcarbonat in molecularen Verhältnissen und erhitzt beide Körper in einem zugeschmolzenen Glasrohre — oder im Grossen in einem Autoclaven — mehrere Stunden lang auf 150—180° C., so befinden sich nach dem Erkalten in dem Rohr prachtvolle Krystalle von Carbanilid, welche nur ein- bis zweimal mit Alkohol auszuwaschen sind, um blendend weiss zu werden.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



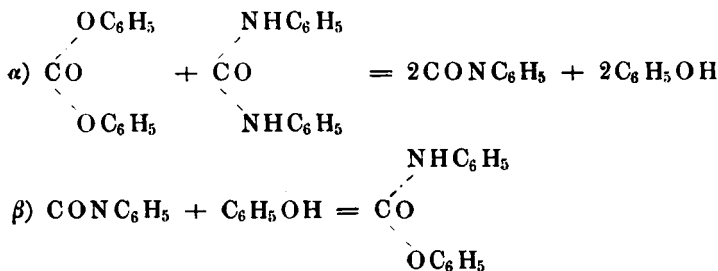
Auf dieselbe Weise erhält man durch Einwirkung von *o*- und *p*-Toluidin, Naphtylamin auf Diphenylcarbonat *o*- und *p*-Ditolylharnstoff und Dinaphtylharnstoff.

#### 2. Einwirkung von Diphenylharnstoff auf Diphenylcarbonat.

Phenylcarbaminsäure-Phenyläther.

Erhitzt man in einem Destillirkölbchen gleiche Molecule Carbanilid und Diphenylcarbonat zum Schmelzen, so tritt nach einiger Zeit eine lebhafte Reaction ein und es destillirt eine wasserhelle stark lichtbrechende Flüssigkeit über, welche den stark zu Thränen reizenden Geruch des Phenyleyanats besitzt.

Diese Flüssigkeit erstarrt nach einigen Tagen, besonders beim Stehen an der Luft zu einer festen weissen Krystallmasse, wobei der Geruch des Cyanats vollständig verschwindet. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol erhält man prachtvolle weisse glänzende Krystalle, welche bei 122° C. (uncorr.) schmelzen. Es ist offenbar phenylcarbaminsaurer Aether entstanden <sup>1)</sup>:



Correspondirende Versuche wurden ausgeführt mit Ortho- und Paraditolylharnstoff und Paraditolythioharnstoff.

Es destillirt wohl Tolylcyanat über, welches sich aber scheinbar nicht so leicht in Tolylcarbaminsäurephenyläther umsetzt, wie das Phenylcyanat, denn das Destillat blieb längere Zeit flüssig, ohne krystallisiren zu wollen. Nach ca. 4 Wochen war jedoch die ganze Flüssigkeit des Destillats von Paraditolylharnstoff und Diphenylcarbonat in eine weisse Krystallmasse umgewandelt, welche nur noch schwach nach Cyanat roch.

Das Destillat der Orthoverbindung blieb flüssig und setzte nur eine kleine Menge von Krystallen ab.

<sup>1)</sup> Obwohl die Natur der in der beschriebenen Reaction gebildeten Verbindung nicht wohl bezweifelt werden konnte, hat mir Hr. Eckenroth doch eine Probe des von ihm dargestellten Körpers übersendet, um denselben mit dem schon vor Jahren zunächst durch die Einwirkung von Phenol auf Phenyl-dicyanat, dann aber auch durch directe Vereinigung von Phenol mit Phenylcyanat (vergl. diese Berichte IV, 249) von mir gewonnenen Phenylcarbaminsäurephenyläther zu vergleichen. Da sich der Körper in meiner Sammlung nicht mehr vorfand, so hat Hr. Dr. Rhousopoulos die Güte gehabt, die Verbindung noch einmal darzustellen. Sie bildet sich in der That schon bei mehrstündigem Digeriren von Phenylcyanat und Phenol (1 Mol. auf 1 Mol.) bei 100°. Die Eigenschaften der so gewonnenen Verbindung stimmen vollständig mit denen des von Hrn. Eckenroth dargestellten Körpers überein. Den Schmelzpunkt des Aethers habe ich früher zu 122°, also genau übereinstimmend mit der Beobachtung des Hrn. Eckenroth, gefunden. Die in der neuen Darstellung erhaltene Verbindung schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 126°.

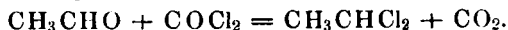
Denselben Schmelzpunkt zeigte aber auch nach mehrfachem Umkrystallisiren die von Hrn. Eckenroth übersendete Probe.

Dagegen schied sich das Destillat der Thioverbindung sofort in einen flüssigen und festen Körper, welche auch später keine andere Form annahmen.

### 3. Einwirkung von Phosgen auf Aldehyd.

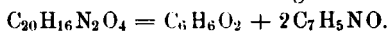
#### Bildung von Aethylidenchlorid.

Bei dem Studium der Einwirkung von Phosgen auf verschiedene Körper wurde auch diejenige desselben auf Aldehyd und Paraldehyd untersucht. Leitet man Phosgengas unter Abkühlung in Aldehyd, so findet eine ausserordentliche Absorption statt. Nach beendigter Reaction wird mehrmals destillirt und man erhält schliesslich eine Flüssigkeit, welche den constanten Siedepunkt von  $60^{\circ}$  C. zeigt; es hat sich Aethylidenchlorid gebildet:



Ebenso verhält sich Paraldehyd.

Ich habe schon bei der Entdeckung des Phenylecyanats auf die ausserordentliche Reactionsfähigkeit dieses Körpers und namentlich auf seine Fähigkeit aufmerksam gemacht, sich mit den Alkoholen zu Urethanen zu vereinigen. (Vergl. Liebig's Ann. LXXIV, 16.) Meine Versuche sind aber ausschliesslich mit einsäurigen Alkoholen und Phenolen angestellt worden. Die Leichtigkeit, mit welcher sich heute das Phenylecyanat beschaffen lässt, ist Veranlassung gewesen, das Studium dieser Körper im Anschluss an meine früheren Versuche wieder aufzunehmen. Versuche in dieser Richtung sind bereits von Hrn. W. Gebhard (diese Berichte XVII, 3033) und B. Kühn (ebendasselbst XVII, 2880) veröffentlicht worden. Eine Arbeit über die Verbindungen des Phenylecyanats mit Alkoholen und Phenolen, zumal der mehrsäurigen, welche Herr Henry Lloyd Snape ausgeführt hat, wird in einem der nächsten Hefte dieser Berichte erscheinen. Aus seinen Versuchen erhellt, dass die Zahl der Phenylecyanatmoleculc, wie zu erwarten war, der Anzahl der Hydroxylgruppen entspricht. So hat z. B. die schön krystallisirte bei  $164^{\circ}$  schmelzende Verbindung des Phenylecyanats mit Resorcin die Zusammensetzung:



Eine Anzeige dieser Arbeit schien durch den Umstand angezeigt, dass einige Versuche in ähnlicher Richtung von Herrn Fr. Gumpert in der letzten Nummer des Journals für praktische Chemie, XXI, 119, mitgetheilt werden.

A. W. H.

Chemische Fabrik vormals Hofmann & Schötensack.  
Ludwigshafen a./Rh.