

Dasselbe wird durch kochende Natronlauge leicht wieder verseift und der ursprüngliche Sulfoharnstoff regeneriert.

Die Darstellung des Senföles der Base aus dem Sulfoharnstoff ist mir trotz der mannigfaltig angewandten Reagentien und Veränderung der Versuchsbedingungen nicht gelungen. Weder Salzsäure, noch Jod, Brom, Chlorkalk, conc. Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid führten zum Ziele. Spurenweise wurden bei den meisten dieser Reaction ein in Wasser unlösliches, basisches Oel erhalten, dessen Menge zur Untersuchung jedoch unzureichend war. Salzsäure, sowohl am Rückflusskühler, als im zugeschmolzenen Rohr bei 150°, zersetzt den Sulfoharnstoff glatt in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Dimethylparaphenyldiamin. So wurden aus 15 g Sulfoharnstoff, der 4 Stunden mit Salzsäure am Rückflusskühler gekocht war, neben viel unveränderten Sulfoharnstoff 6 g reine Base vom Siedepunkte 157° erhalten. Aus 4 g Sulfoharnstoff, der 4 Stunden mit Salzsäure auf 150° erhitzt worden war, konnten 1.5 g ganz reine Base wiedergewonnen werden.

Der Sulfoharnstoff giebt in seiner Lösung mit Brom, salpetriger Säure u. s. w. den gleichen, rothen Farbenton, wie die freie Base; Chlorkalk hingegen giebt eine blauviolette Färbung.

Das Acetylderivat giebt mit Brom eine blaue Färbung, von andern Oxydationsmitteln wird dasselbe nicht gefärbt.

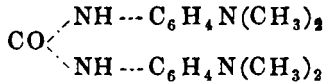
142. F. Binder: Ueber die Harnstoffe des Dimethylparaphenyldiamins.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 22. März 1879; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie Baeyer¹⁾ gezeigt hat, wirkt Anilin auf Harnstoff bei 150 bis 170° unter Bildung von Diphenylharnstoff ein. Ebenso verhält sich das Dimethylparaphenyldiamin. Bringt man 1 Th. Harnstoff mit 4 Thln. der Base zusammen und erhitzt dieselben im offenen Kölbchen im Oelbade, so löst sich der Harnstoff in der geschmolzenen Base auf; bei 130° beginnt die Gasentwicklung und lässt man die Temperatur langsam bis auf 150° steigen. Nach dreistündigem Erhitzen ist der Kolbeninhalt fest geworden. Die Ammoniakentwicklung hat aufgehört und die Reaction ist beendet. Die braungefärbte Masse wird mit warmen Alkohol behandelt, in welchem der entstandene substituirte Harnstoff nur wenig löslich ist. Zur Reinigung wird der Harnstoff in das schwefelsaure Salz übergeführt, das, aus Wasser umkrystallisirt, kleine, farblose Blättchen bildet. Kohlensaures Natron

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 131 — 251.

erzeugt in der Lösung des Salzes einen voluminösen, weissen Niederschlag des freien Diharnstoffs; derselbe wird abfiltrirt, getrocknet und aus Aceton umkrystallisirt, woraus er in langen, feinen Nadeln anschiesst. Der Dimethylparaphenylendiamindiharnstoff schmilzt unter Bräunung und Gasentwicklung bei 262°, ist unlöslich in Wasser, leichter löslich in kochendem Aceton. Die Analyse ergab die der Formel



entsprechenden Daten.

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}$	Gefunden
C	68.45	68.54
H	7.38	7.62.

Der Diharnstoff ist leicht löslich in Säuren; das schwefelsaure Salz, das in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist, leichter in kochendem, ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}, \text{H}_2\text{SO}_4$	Gefunden
H_2SO_4	24.74	24.78.

Das in Wasser sehr leicht lösliche, salzsaure Salz wurde aus seiner conc. wässerigen Lösung durch Alkohol-Aether als gelblich weisses, krystallinisches Pulver gefällt.

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}, 2\text{HCl}$	Gefunden
HCl	19.67	19.50.

Der Dimethylparaphenylendiaminmonoharnstoff wird mit Leichtigkeit erhalten beim Zusammenbringen der theoretischen Mengen des schwefelsauren Dimethylparaphenylendiamins mit cyansaurem Kali in wässriger Lösung, wobei nach einiger Zeit die ganze Masse fest wird. Dieselbe wird auf dem Wasserbade vollständig getrocknet und mit absolutem Alkohol ausgekocht. Nach dem Erkalten der Lösung ist das ganze Gefäss von concentrisch gruppirten, langen, weissen Nadeln durchsetzt. Ganz rein erhält man den Harnstoff leicht durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in sehr langen, weissen Nadeln. Die Analyse ergab folgendes:

	Berechnet für	Gerunden
$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}$	$\text{NH} \cdots \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ NH_2	
C	60.33	60.26
H	7.26	8.28
N	23.46	22.97.

Der einmal umkrystallisirte Monoharnstoff schmilzt scharf bei 179°, ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich in kochendem Wasser. Das schwefelsaure und das salzsaure Salz sind in Wasser sehr leicht löslich; das Platinsalz, erhalten durch Fällern der concen-

trirten, salzsauren Lösung mit Platinchlorid, besser unter Zusatz von Alkohol-Aether bildet kleine, gelbe Blättchen. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab folgendes:

	Berechnet für $2(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HCl})\text{PtCl}_4$	Gefunden.
C	28.03	27.90
H	3.63	3.72
Pt	25.62	25.03.

Durch Erhitzen des Harnstoffs mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180° zerfällt derselbe wieder in Kohlensäure und die freie Base. Sowohl der Mono- als der Diharnstoff geben in saurer Lösung mit Oxydationsmitteln behandelt die rothe Farbenreaction der freien Base in schönster Weise.

143. R. Anschütz und L. P. Kinnicutt: Ueber Phenylglycerinsäure oder Stycerinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 22. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In unserer ersten Abhandlung¹⁾ über einen Versuch zur Darstellung der Phenylglycerinsäure haben wir eine Substanz beschrieben, die unzweifelhaft als Dibenzoylphenylglycerinsäureäthyläther betrachtet werden musste. Es soll nun kurz angegeben werden, wie man aus diesem Aether eine Säure gewinnen kann, die ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach als Phenylglycerinsäure anzusehen ist.

Vor der Beschreibung unsrer Versuche mögen einige Thatsachen Erwähnung finden, die unsere früheren Angaben in mancher Hinsicht ergänzen und erweitern. Es gelang durch Umkrystallisiren aus Chloroform von Phenylmono- und von Phenylbibrompropionsäure, sowie von Phenylbibrompropionsäuremethyläther aus Aether, von Phenylbibrompropionsäureäthyläther aus Alkohol messbare Krystalle von grosser Schönheit zu ziehen. Hr. Bodewig hatte die Güte alle diese Körper, sowie die später zu besprechenden Dibenzoylphenylglycerinsäureäther krystallographisch zu studiren. Den uns darüber gemachten Angaben entnehmen wir die Hauptmerkmale der Krystalle, die Detailbeschreibung wird ebenso wie das zu unserer Arbeit gehörige, analytische Beweismaterial an anderer Stelle gegeben werden.

Phenylmonobrompropionsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOH}$, war erhalten worden durch Einwirkung einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig²⁾ auf Zimmtsäureäthyläther. Unter gleichzeitiger Verseifung fand Addition von Bromwasserstoff statt und allmählich schieden sich aus der klaren Lösung compacte Krystallkrusten aus.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1219.

²⁾ Ebendasselbst XI, 1221.