

klären sollen. — In dem von mir besprochenen Gutachten, das übrigens, wie aus den Erörterungen in der Zeitschrift für analytische Chemie 1878, S. 314 und 1879, S. 230 hervorgeht, nicht von Hrn. Claus herrührte, war angegeben, dass der Wein nicht gegypst, sondern mit Schwefelsäure versetzt sei. In meinem Gegengutachten wies ich darauf hin (obige Zeitschrift 1879, S. 236), dass die Schwefelsäure auch von Gyps herrühren könne, dass wir also eine so schwerwiegende Beschuldigung, der Weinhändler habe Schwefelsäure zugesetzt, nicht erheben können.

Ob die ersten Angaben des Hrn. Marty mit 109—328 Centigramm oder die zweiten jedenfalls richtigeren mit so viel Milligramm Schwefelsäure angenommen werden, kommt in diesem besonderen Fall nicht in Betracht, da Weine mit 0.201 pCt. Schwefelsäure vorkommen, welchen keine Schwefelsäure zugesetzt wurde. Bei Untersuchungen von einem Zollkeller entnommenen Weinen fanden wir folgende Mengen Schwefelsäurehydrat in 100 ccm Wein: 1) Ceberon 0.045, 2) Rousillon 0.228, 3) Montonban 0.173, 4) Alicante 0.217, 5) Alicante 0.240, 6) Picardan 0.04, 7) Picardan 0.05, 8) Muscat lunel 0.046, 9) Malaga 0.144 g. Die 5 ersten waren Rothweine.

Aus dem Schlusssatz meines eben angeführten Ansatzes in der Zeitschrift für analytische Chemie geht auf das Bestimmteste hervor, dass es sich hier um Zusatz von Schwefelsäure und nicht um das Gypsen des Weines handelte; er heisst: „Jedenfalls aber sind wir nicht berechtigt, bei dem Vorhandensein von 3.57 g schwefelsaurem Kali (bei 5 g Gesamtmasse) im Liter Wein auf Zusatz von Schwefelsäure zu schliessen, weil der Wein wenig Kalk, keine Thonerde und eine geringe Menge freier Weinsäure enthält, wie es in dem Gutachten, welches ich zu besprechen hatte, geschehen ist.“

Karlsruhe, 7. Juni 1879.

283. W. Michler u. C. Escherich: Ueber mehrfach substituirte Harnstoffe.

IV. Mittheilung.

(Eingegangen am 26. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Chlorkohlenoxyd und Dimethylamin.

In Fortsetzung der Versuche über das Verhalten von Chlorkohlenoxyd gegen secundäre Amine, wobei neben dem Chlorhydrat des Amins ein Harnstoffchlorid



entsteht, wurde ferner das Verhalten dieses Gases gegen Dimethylamin

zum Gegenstand der Untersuchung gemacht. Von den Aminen mit Fettradikalen ist bis jetzt nur das Diäthylamin in den Kreis der Beobachtung gezogen worden und der Eine von uns hat früher über die Reactionsfähigkeit dieses Körpers mit Chlorkohlenoxyd berichtet; es wurde dort nicht ein Harnstoffchlorid, sondern direct Tetraäthylharnstoff erhalten. Es war jedoch zu erwarten, dass bei Anwendung eines sehr stark verdünnten Amins der Fettreihe ebenfalls die Bildung eines Harnstoffchlorids stattfinden würde, was die folgenden Versuche mit Dimethylamin beweisen.

Das zu unseren Versuchen dienende Dimethylamin wurde nach der Methode von Mertens ¹⁾ aus Dinitrodimethylanilin hergestellt und wir können dieselbe als eine sehr brauchbare empfehlen. Bei Ausführung unserer Versuche wurde Chlorkohlenoxyd in zwei Liter gut gekühltes wasserfreies Benzol bis zur Sättigung eingeleitet und hierauf das gelöste Gas mit Dimethylamin gesättigt.

Diese Operationen wurden mehreremals abwechselnd wiederholt. Nach dem Abdestilliren des Benzols wurde der ölige Rückstand möglichst rasch mit Eiswasser gewaschen, sofort mit Chlorcalcium getrocknet und mehreremals destillirt. Der Körper siedet unzersetzt bei 165° C.; er bildet eine wasserklare Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff ist er leicht löslich, durch Wasser wird er unter Kohlensäureentwicklung allmählich in Salzsäure und Dimethylamin zersetzt. Das Platindoppelsalz, das aus dem Zersetzungsprodukt bereitet wurde, gab bei der Analyse Zahlen, die sehr gut für Dimethylamin stimmen:

	Berechnet	Gefunden
Pt	39.22 pCt.	39.23 pCt.

Die Analysen gaben Zahlen, die auf die Formel eines Dimethylharnstoffchlorids



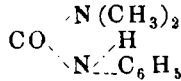
stimmen.

	Berechnet	Gefunden	
C	33.48 pCt.	33.86	33.75 pCt.
H	5.58 -	5.68	5.78 -
N	13.02 -	13.52	— -
Cl	33.02 -	33.36	— -

Der Körper ist sehr reactionsfähig, Ammoniak, Anilin etc. wirken energisch ein. Beim Behandeln mit Anilin wurde ein Phenyl-dimethylharnstoff erhalten. Derselbe lässt sich am besten dadurch gewinnen, dass man Anilin in dem 10—15fachen Volumen Benzol löst und die äquivalente Menge des Harnstoffchlorids zufügt. Nach

¹⁾ Diese Berichte X, 995.

einigem Stehen wird das Benzol verdunstet. Der Rückstand bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse Krystalle, dieselben sind leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die Analyse ergab Zahlen, die für Phenyl dimethylharnstoff



stimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	65.85 pCt.	65.9 pCt.
H	7.3 -	7.7 -

Bei Anwendung von concentrirten Lösungen bei der Darstellung findet sehr leicht eine Zersetzung des Harnstoffs statt und in mehreren Fällen erhielten wir anstatt des gewünschten Phenyl dimethylharnstoffs nur Carbanilid. Dasselbe wurde sowohl durch eine Schmelzpunktbestimmung als auch durch eine Verbrennung als solches charakterisirt.

	Berechnet für Carbanilid	Gefunden
C	73.59 pCt.	73.42 pCt.
H	5.66 -	5.80 -

Eine ähnliche Zersetzung erleiden bekanntlich auch die aromatischen Harnstoffe bei Gegenwart von überschüssiger Basis.

Einwirkung von Dimethylharnstoffchlorid auf Dimethylamin (Tetramethylharnstoff).

Dimethylharnstoffchlorid wurde mit dem gleichen Volumen wasserfreiem Benzol gelöst und in die Benzollösung Dimethylamin eingeleitet. Unter starker Erwärmung scheidet sich Dimethylaminchlorhydrat aus. Nach dem Abfiltriren des letzteren und Verdunsten des Benzols wird der ölige Rückstand destillirt. Nach mehrmaligem Rectificiren erhält man eine bei 175—177° siedende wasserklare Flüssigkeit, welche in Alkohol und Aether leicht löslich ist.

Die Analysen gaben Zahlen, die für Tetramethylharnstoff stimmen.

$$\text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{--- CO --- N}(\text{CH}_3)_2$$

	Berechnet	Gefunden	
C	51.72 pCt.	51.55	51.68 pCt.
H	10.34 -	10.62	10.51 -

Auch eine Dampfdichtebestimmung von Hrn. W. Knecht, nach der V. Meyer'schen Methode im Aethylbenzoatdampf ausgeführt, gab für Tetramethylharnstoff gut stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
Dichte	4.012 pCt.	3.934 pCt.

Zürich, V. Meyer's Laboratorium.