

284. W. Michler und R. Zimmermann: Ueber mehrfach substituirt Harnstoffe.

V. Mittheilung.

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

Chlorkohlenoxyd und Monomethylanilin.

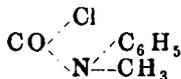
Das zu unsern Versuchen dienende Monomethylanilin wurde aus einem Methylanilin bereitet, welches wir der Freundlichkeit des Hrn. Em. Nölting verdanken. Letzteres wurde in der Fabrik der Herren Monnet & Cie. in la Pleine dargestellt und war ein Gemenge von Anilin, Mono- und Dimethylanilin mit einem Gehalt von 47 pCt. Monomethylanilin. Zur Isolirung des Letztern bedienten wir uns der vortrefflichen Methode: Ueberführung desselben in das Nitrosamin mit Natriumnitrit und Reduction desselben mit Zinn und Salzsäure. [E. Nölting¹⁾, E. Fischer²⁾].

Reines, bei 193° C. siedendes Monomethylanilin wurde in Benzol gelöst und unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad in die Lösung Chlorkohlenoxyd eingeleitet. Bemerkenswerth ist, dass hierbei keine wie beim Dimethylanilin auffallenden Farbenreactionen auftreten. Nach der Sättigung wurde das Benzol abdestillirt, der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Der Körper schmilzt bei 88° C., siedet gegen 280° C., ist unzersetzt destillirbar, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es in prachtvollen, rhombischen Krystallen. Herr Prof. P. Groth in Strasburg hatte die Güte, dieselben in seinem Laboratorium durch Herrn Fock messen zu lassen, und macht über die Krystallform folgende Mittheilung:

Krystallsystem: Rhombisch. $a : b : c = 0.8190 : 1 : 0.3872$.

Ziemlich grosse, meist trübe, weisse, quadratische Tafeln $\infty \bar{P} \infty (010)$; die Handflächen sind $\infty P(110)$ und $\bar{P} \infty (011)$, zuweilen $2\bar{P} \infty (201)$.

Die Analysen dieses Körpers gaben Zahlen, die für die Formel des Methylphenylharnstoffchlorids



stimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	56.70 pCt.	56.47 — pCt.
H	4.72 -	5.02 - -
Cl	20.94 -	21.10 20.88 - .

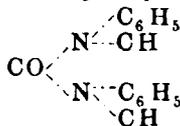
¹⁾ Diese Berichte X, 795.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 150.

Einwirkung von Ammoniak auf Methylphenylharnstoffchlorid.

In der Absicht den unsymmetrischen Methylphenylharnstoff darzustellen, liessen wir alkoholisches Ammoniak auf obiges Harnstoffchlorid einwirken. Es wurde dasselbe mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbad etwa 10 Minuten lang erwärmt. Nach dem Verdunsten des Alkohols und Ammoniaks wurde der Rückstand mehrmals mit Wasser gewaschen und einige Male aus Alkohol umkrystallisirt. Die hierbei erhaltenen Krystalle schmelzen bei 120°.

Die Analysen dieses Körpers ergaben jedoch Zahlen, die nicht für den gesuchten zweifach substituirten Harnstoff stimmen, dagegen sehr gut auf die Formel eines Diphenyldimethylharnstoffs¹⁾



passen.

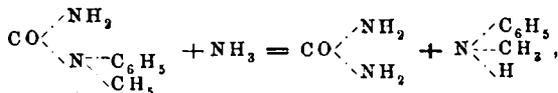
	Berechnet	Gefunden
C	75.00 pCt.	74.91 pCt.
H	6.66 -	6.81 -

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser, siedet bei ungefähr 350° und destillirt unzersetzt.

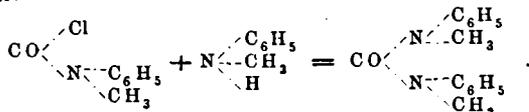
Wir haben den gleichen, vierfach substituirten Harnstoff direct aus obigem Harnstoffchlorid und Monomethylanilin gewonnen. Monomethylanilin wurde in kleinem Ueberschuss mit Methylphenylharnstoffchlorid unter Zusatz von etwas Zinkstaub im Reagenrohr erwärmt. Die Einwirkung erfolgte sofort. Das Reactionsprodukt wurde mit Salzsäure gewaschen und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt.²⁾

Der Schmelzpunkt war genau 121° C.

¹⁾ Die Bildung dieses Harnstoffs ist wohl nur dadurch zu erklären, dass sich zunächst Phenylmethylharnstoff bildet, der sich durch einen Ueberschuss von Ammoniak zersetzt in Harnstoff und Monomethylanilin



und dass alsdann das freigemachte Monomethylanilin substituierend auf das Harnstoffchlorid wirkt:



²⁾ In analoger Weise kann auch Tetraphenylharnstoff sehr leicht und in kurzer Zeit erhalten werden. Denselben hat der Eine von uns früher durch längeres Erhitzen von Diphenylamin mit Diphenylharnstoffchlorid erhalten. Erhitzt man jedoch die beiden Körper unter Zusatz von etwas Zinkstaub einige Minuten

Herr Prof. Groth in Strassburg, welchem wir die nach beiden Methoden erhaltenen Krystalle zusandten, hatte die Freundlichkeit, dieselben durch Herrn Fock messen zu lassen. Die Messung ergab, dass beide krystallographisch identisch sind.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.1483 : 1 : 1.4075. \quad \beta = 54^\circ 59'.$$

Tafelartige Krystalle, mit vorherrschender Basis o P (001) und folgenden untergeordneten Flächen: ∞ P (110), ∞ P 2 (120), ∞ P ∞ (010), P (212), P 2 ($\bar{1}22$), $\frac{1}{2}$ P ($\bar{1}12$), P ∞ ($\bar{1}01$), $\frac{1}{2}$ P ∞ (012), ∞ P ∞ (100).

Keine deutliche Spaltbarkeit, optische Axenebene, Symmetrieebene.

Zürich, V. Meyer's Laboratorium.

285. W. Michler u. G. Blattner: Notiz über Nitrirung von Benzolsulfanilid.

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

Die folgenden Versuche wurden in der Absicht unternommen, durch Nitrirung von Sulfaniliden mit rauchender Salpetersäure hoch nitrierte Nitrokörper zu erhalten, durch deren Zersetzung sich entsprechend substituirte Aniline erwarten liessen. Obgleich nun unsere Versuche noch nicht abgeschlossen sind, so wollen wir doch diese vorläufig mittheilen, da wir auf einige Zeit an der weitem Bearbeitung unseres Themas gehindert sind.

Wir haben zunächst Benzolsulfanilid in Angriff genommen. Dasselbe wurde in rothe rauchende Salpetersäure eingetragen; die Einwirkung erfolgt sehr heftig. Nach dem Eintragen wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis keine rothen Dämpfe mehr entwichen. Beim Erkalten schied sich der Nitrokörper in schönen, grossen Krystallen aus; dieselben wurden abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und mehrmals aus Eisessig umkrystallisirt. Hierbei wurden kleine, schwachgelbe Nadeln erhalten, die bei 210° schmelzen. Dieselben sind schwer löslich in Alkohol, leichter in siedendem Alkohol und Eisessig. Die Analysen gaben Zahlen, die für ein dreifach nitriertes Benzolsulfanilid stimmen:

	$C_6 H_4 (NO_2) \dots SO_2 \dots NH C_6 H_3 (NO_2)_2$ oder		
	$C_6 H_3 (NO_2)_2 \dots SO_2 \dots NH C_6 H_4 (NO_2)$.		
	Gefunden		Berechnet
C	39.66	39.20 pCt.	39.13 pCt.
H	2.36	2.44 -	2.18 -
S	8.53	8.76 -	8.70 -

im offenen Gefäss, so ist die Umwandlung derselben zu Tetraphenylharnstoff eine vollständige. Durch Ausziehen des Reactionsprodukts mit Alkohol, Verdunsten des letzteren und mehrmaliges Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol wird alsdann Tetraphenylharnstoff leicht rein erhalten.