

sauer reagirende Flüssigkeit, indem, wie die genaue Untersuchung gezeigt hat, ein Theil des Lactons in die entsprechende  $\gamma$ -Oxysäure übergeht. Da aber andererseits diese Oxysäuren beim Kochen mit Wasser in die Lactone übergehen, so tritt sehr bald ein Gleichgewichtszustand ein, die Säurebildung hört auf und beginnt erst wieder, wenn die bereits gebildete freie Säure durch Neutralisation von dem Zerfall geschützt wird.

Nach unseren bisherigen Versuchen ist die Menge von Säure, welche sich nach mehrstündigem Kochen bildet, immer eine sehr kleine, sie scheint unter sonst gleichen Verhältnissen wesentlich abzuhängen von der Zusammensetzung des Lactons, so zwar, dass bis zum Eintritt des Gleichgewichtszustandes sich um so mehr Säure bildet, je weniger Kohlenstoffatome das Molekül des Lactons enthält und je einfacher diese mit einander verbunden sind. So giebt z. B. das Butyrolacton unter den gleichen Versuchsbedingungen eine erheblich grössere Menge von Oxysäure als das Isocapro lacton.

Die Gegenwart einer kleinen Menge Salzsäure scheint die Umwandlung der Lactone in die Oxysäuren beim Kochen mit Wasser ganz zu verhindern.

Strassburg, den 15. Februar 1883.

### 81. F. Kalckhoff: Zur Kenntniss der Amidophenole.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXIII.]

(Eingegangen am 14. Februar.)

Von hydroxylierten Harnstoffen der aromatischen Reihe ist bis jetzt nur der *o*-Oxyphenylthioharnstoff (Schmp. 164<sup>0</sup>) bekannt. Bendix<sup>1)</sup> stellte denselben durch Erhitzen gleicher Theile *o*-Amidophenolchlorhydrat und Kaliumthiocyanat dar. Bei dem Versuche, diesen Thioharnstoff durch Entschwefeln in den entsprechenden Oxyharnstoff überzuführen, erhielt er jedoch einen Körper von der Zusammensetzung  $C_7H_6N_2O$ , den er als einen Phenylenharnstoff ansprach, indem er aus der Unlöslichkeit desselben in Alkalien auf die Abwesenheit der Hydroxylgruppe schloss.

Ich versuchte nun, zu dem *o*-Oxyphenylcarbamid durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf salzsaures *o*-Amidophenol zu gelangen. Zu dem Ende wurden 3 Theile *o*-Amidophenolchlorhydrat und 2 Theile Kaliumcyanat mit wenig Wasser übergossen, der entstandene Niederschlag abfiltrirt und nach Zusatz von einigen Tropfen Wasser über

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 2262.

einer ganz kleinen Flamme kurze Zeit erhitzt, bis eine Probe der Masse beim Erkalten erstarrte. Das Reaktionsprodukt wurde mit möglichst wenig Wasser ausgekocht, und der beim Erkalten auskrystallisierende Harnstoff mehrmals unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt. Da es aber auf diese Weise nicht gelang, den Körper farblos zu erhalten, wurde seine Lösung in warmem Wasser mit ein paar Tropfen Zinnchlorür versetzt, mit Schwefelwasserstoff gefällt und das farblose Filtrat unter der Luftpumpe verdunstet, wobei eine fast farblose Krystallisation resultirte, welche mit etwas alkalihaltigem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet wurde. Die Analyse zeigt,

dass der erwartete Körper  $\text{CO} \cdot \begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_4(\text{OH}) \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$  vorlag:

	Berechnet	Gefunden
C	55.26	55.06 pCt.
H	5.26	5.37 »

Der *o*-Oxyphenylharnstoff bildet weisse, zugespitzte, kurze Prismen, welche bei 154° unter Zersetzung schmelzen. In feuchtem Zustande und in wässriger Lösung zersetzt er sich bald unter Verharzung. Er löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren; ein Platindoppelsalz, entsprechend dem von Bendix<sup>1)</sup> aus dem Thioharnstoff erhaltenen, konnte ich nicht darstellen, da durch die oxydirende Wirkung des Platinchlorids alsbald Zersetzung eintritt.

Demnächst stellte ich den *p*-Oxyphenylthioharnstoff dar, indem ich eine Lösung von gleichen Theilen *p*-Amidophenolchlorhydrat und Kaliumthiocyanat auf dem Wasserbade bis zur Trockne eindampfte. Der Harnstoff bleibt beim Auswaschen der unorganischen Salze mit wenig Wasser zurück und wird aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. Aus siedendem absolutem Alkohol krystallisirt er in prachtvollen, glasglänzenden, röthlichen Tafeln. Er verbrennt ziemlich schwierig; es wurde jedesmal Ausscheidung von Kohle beobachtet, und demgemäss der Kohlenstoffgehalt etwas zu niedrig gefunden:

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	49.95	48.95	49.09	— pCt.
H	4.77	4.75	4.95	— »
S	19.06	—	—	18.95 »

Der *p*-Oxyphenylthioharnstoff schmilzt unter lebhafter Zersetzung und Gasentwicklung bei 214°. Kaltes Wasser löst ihn so gut wie gar nicht, kalter Alkohol wenig, dagegen nehmen beide Lösungsmittel beim Sieden ziemliche Mengen auf; auch in Alkalien und concentrirten Säuren ist er leicht löslich. Wie der Thioharnstoff der Orthoreihe giebt er ein Platindoppelsalz in gelben, mikroskopischen Krystallen.

<sup>1)</sup> a. a. O.

Auch dieser Thioharnstoff lässt sich durch Entschwefeln nicht in den entsprechenden Oxyharnstoff überführen: beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit Quecksilberoxyd entstehen dunkle, amorphe Produkte, welche sich in Alkalien und Säuren lösen. Auf die Untersuchung derselben wurde einstweilen verzichtet.

Beim Erhitzen des *o*- oder *p*-Oxyphenylthiocarbamids mit Anilin tritt Zersetzung ein. Es wurde das Auftreten von Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Amidophenol und Thiocarbanilid beobachtet. Längeres Erhitzen bewirkt Verharzung der Masse.

Zur Darstellung des *p*-Oxyphenylcarbamids mischte ich concentrirte Lösungen von farblosem *p*-Amidophenolchlorhydrat und Kaliumcyanat im berechneten Verhältniss. Nach kurzer Zeit gesteht die Lösung zu einem Krystallbrei von sternförmig vereinigten Nadeln. Diese wurden abfiltrirt und einmal aus wenig siedendem Wasser umkrystallisirt, wobei der Schmelzpunkt sich nicht mehr änderte. Bei raschem Erkalten erhielt ich statt der Nadeln kleine Tafeln. Die Analyse bestätigte die Bildung des erwarteten Harnstoffs:

	Berechnet	Gefunden
C	55.26	55.85 pCt.
H	5.26	5.33 »

Der *p*-Oxyphenylharnstoff schmilzt bei 168° unter Zersetzung. Er löst sich in Wasser, Alkohol, Alkalien, Säuren und verhält sich gegen Platinchlorid wie der entsprechende Harnstoff der Orthoreihe.

Um zu disubstituirten Harnstoffen zu gelangen, liess ich Phenylsenföhl auf Amidophenol einwirken. Zur Darstellung des Mono-*p*-oxythiocarbamilids  $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \\ \text{NH C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$  wurden molekulare Mengen von salzsaurem *p*-Amidophenol, Natriumhydrat und Phenylsenföhl in alkoholischer Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, vom gebildeten Natriumchlorid abfiltrirt, der Harnstoff durch Wasserzusatz gefällt und durch Umkrystallisiren gereinigt:

	Berechnet	Gefunden
C	63.89	63.49 pCt.
H	4.93	5.11 »
S	13.13	13.44 »

Das *p*-Oxythiocarbamilid schmilzt bei 162°, ist leicht löslich in Alkohol, Alkalien, concentrirter Schwefelsäure, schwerer in Aether, Benzol, kaum in Wasser und verdünnten Säuren. Der Versuch, die Hydroxylgruppe zu alkyliren, führte bisher nicht zu individualisirten Produkten.

Demnächst gedenke ich die entsprechenden Verbindungen der Metareihe, sowie die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die freien Amidophenole zu studiren.