

schlag mehr entsteht, so ist die Oxydation beendet und der *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd theils mit dem Manganniederschlage ausgefallen, theils in Lösung. Man erwärmt auf 75°, filtrirt und lässt erkalten, ein Theil des Aldehyds krystallisirt in haarfeinen Nadeln, der andere Theil wird der Lösung durch Ausschüttelung entzogen. Er schmilzt bei 62°, ist löslich in Wasser, Alkohol, Benzol u. s. w. und giebt mit Aceton und Natronlauge zunächst eine farblose Lösung, aus welcher nach einiger Zeit feine Nadeln krystallisiren. Der Schmelzpunkt dieses Condensationsproductes ist 84°.

Der Aldehyd ist also wesentlich verschieden von den drei anderen in Krystallform, Schmelzpunkt und Verhalten gegen Aceton und Natronlauge. Nach dem im D. R.-P. No. 18016 der Firma Meister, Lucius & Brüning vom 20. September 1881 erwähnten Verfahren zur Ueberführung der Nitrogruppe in eine Hydroxylgruppe lässt sich der *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd in Vanillin verwandeln.

Hr. Dr. Pfaff lässt im hiesigen Universitätslaboratorium die Arbeit fortsetzen.

Genf, im September 1885.

510. H. Hager: Ueber einige Derivate des Diphenylaminurethans.

[Aus dem Tübinger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 2. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Urethane der Benzolreihe zeigen in mannichfacher Beziehung ein ähnliches Verhalten wie die aromatischen Säureamide. Beide können zur Charakterisirung der Basen verwendet werden, da sie meist ein grosses Krystallisationsvermögen zeigen und sich ohne Zersetzung chloriren, bromiren und nitriren lassen, wobei der substituierende Bestandtheil in beiden Fällen dieselbe Stellung einnimmt. Dabei ist zu bemerken, dass, während die Säureamide stets einen höheren Schmelzpunkt zeigen wie die zugehörigen Basen, der Schmelzpunkt im Benzolkern substituierter Basen stets durch den Eintritt der Gruppe COOC_2H_5 bedeutend erniedrigt wird. Die Urethane der Benzolreihe zeichnen sich nun dadurch vor den Säureamiden entschieden aus, dass sie weit häufiger wie diese interessanten Zersetzungen unterworfen

sind, ein Umstand, der mir Veranlassung gab, diese noch weniger studirten Körper zum Gegenstand einer weiteren Untersuchung zu machen.

Diphenylaminurethan.

Diesen zuerst von Merz und Weith dargestellten Körper¹⁾ erhält man am besten und in fast quantitativer Weise, wenn man 2 Moleküle Diphenylamin mit 1 Molekül Chlorameisensäureäther in Kolben mit Steigrohr circa 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, die Reaktionsmasse mit siedendem Benzol auszieht und vom salzsauren Diphenylamin abfiltrirt. Nachdem das Filtrat auf dem Wasserbade soweit wie möglich eingedampft ist, presst man nach dem Erstarren den Krystallkuchen gut ab und krystallisirt aus Amylalkohol um. Das Diphenylaminurethan schmilzt bei 72° C. und siedet unzersetzt oberhalb 360° C. Beim langsamen Verdunsten einer Benzollösung erhält man es in wohlausgebildeten, anscheinend rhombischen Prismen. Hr. Professor Klein wird die Güte haben, dieselben einer krystallographischen Untersuchung unterziehen zu lassen.

Nitrirung des Diphenylaminurethans.

Trägt man das Diphenylaminurethan unter Kühlung mit Wasser in Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.440 ein und giesst die Lösung in viel Wasser, so scheidet sich eine gelbbraune, halbfeste Masse ab, die aus Ortho- und Paradinitrodiphenylaminurethan besteht. Es scheint, dass mit Erniedrigung der Temperatur die Ausbeute an Orthoverbindung grösser wird. Operirt man mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.435 und kühlt mit Eiswasser, so erhält man ein braunes Oel, aus dem sich keine der beiden Nitroverbindungen abscheiden lässt. Zur Trennung der beiden Nitroverbindungen löst man das Gemisch in wenig heissem Benzol. Es scheidet sich dann beim Erkalten die Paraverbindung aus, die man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol reinigt. Ist von der Orthoverbindung nur sehr wenig vorhanden, so kann man gleich direct aus Alkohol umkrystallisiren.

Orthodinitrodiphenylaminurethan.

Das Orthodinitrodiphenylaminurethan lässt sich nicht krystallisirt erhalten. Es bildet eine braune, syrupöse Masse, die selbst in einer Kältemischung nicht erstarrt, leicht löslich ist in Alkohol und sich, wie es scheint, mit Benzol in jedem Verhältniss mischt. Auf Zusatz

¹⁾ Diese Berichte VI, 1512.

von Alkalilauge färbt sich die alkoholische Lösung tiefroth, und nach dem Erwärmen und Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich Orthodinitrodiphenylamin als rothes Pulver ab. Es wurde ans Eisessig umkrystallisirt und durch seinen Schmelzpunkt identificirt.

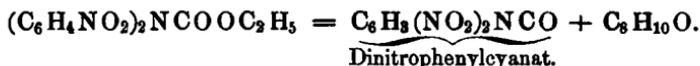
Spaltung des Orthodinitrodiphenylurethans durch die Wärme.

Das Orthodinitrodiphenylaminurethan wurde in einer Retorte erhitzt, worauf zwischen 140 und 170° C. eine gelbgefärbte Flüssigkeit überdestillirte. Von 170 bis 200° C. gingen nur noch wenige Tropfen über, und oberhalb 200° C. erfolgte eine lebhaftere Zersetzung unter Entwicklung gelber Dämpfe. Die bei 140—170° C. übergehende Flüssigkeit wurde zunächst mit Wasserdämpfen destillirt, mit denen sie überaus flüchtig ist. Da sich aber hierauf keine Reinigungsmethode gründen liess, wurde sie einer häufig wiederholten fractionirten Destillation unterworfen. Auf diese Weise erhielt ich schliesslich eine geringe Menge einer constant bei 141—143° C. übergehenden, farblosen Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, die bei —12° C. noch nicht fest wurde und selbst nach monatelangem Stehen vollkommen farblos geblieben ist, während die höher siedenden Fractionen sich schon nach wenigen Stunden gelb färbten, ausserdem aber einen etwas brenzlichen Geruch hatten. Die bei 141—143° siedende Fraction erwies sich stickstofffrei.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung lieferte folgende Resultate:

Ber. für $C_8H_{10}O$	Gefunden
H 8.19	7.55 pCt.
C 78.69	78.20 »

Dieses deutet darauf hin, dass die Zersetzung vielleicht nach folgender Gleichung stattgefunden hat:



Leider ist es mir augenblicklich nicht möglich, den Process eingehender zu verfolgen und die Constitution dieses interessanten Körpers festzustellen. Nur wenige charakteristische Eigenschaften mögen noch mitgetheilt werden. In Wasser ist der Körper unlöslich, leicht löslich dagegen in Aether. Das specifische Gewicht ist leichter wie das des Wassers. Bromwasser wird beim Schütteln sofort entfärbt, und so entsteht eine gelbbraune, die Augen stark zu Thränen reizende Flüssigkeit. Dieselbe färbt sich beim Erhitzen dunkel und beginnt bei circa 150° unter Zersetzung zu sieden. Als Destillat erhält man ein Oel, welches sich in starker Salpetersäure mit rother Farbe löst

und ein farbloses, bei 173° C. zusammensinterndes und bei 181—182° C. schmelzendes Nitroproduct liefert.

Paradinitrodiphenylaminurethan.

Das Paradinitrodiphenylaminurethan ist leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer dagegen in Alkohol, aus welchem es in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 133—134° C. auskrystallisirt. Die alkoholische Lösung färbt sich beim Zusatz von Alkalilösung roth. Erhitzt man zum Kochen, so fällt nach dem Zusatz von Wasser gelbes Paradinitrodiphenylamin, welches sich entgegen den Angaben von Nietzki und Witt¹⁾ mit Zinn und Salzsäure leicht zu Paradiamidodiphenylamin vom Schmelzpunkt 158° C. reduciren lässt. Bemerkenswerth für diese Base ist, dass die Lösungen der Salze einen Fichtenspahn intensiv roth färben. Die Stickstoffbestimmung des Dinitrourethans ergab folgendes Resultat:

Ber. für $(C_6H_4NO_2)_2NCOOC_2H_5$	Gefunden
N 12.69	13.07 pCt.

Paradiamidodiphenylaminurethan.

Das Dinitrourethan wurde mit Zinn und Salzsäure amidirt, das Zinn durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff entfernt, die Base mit Natronlauge gefällt und aus Wasser umkrystallisirt. Man erhält sie auf diese Weise in violetten Nadeln, die bei 101° C. unter Gasentwicklung schmelzen. Die Base krystallisirt mit einem Molekül Krystallwasser. Eine bei 120—130° C. ausgeführte Wasserbestimmung, sowie die Elementaranalyse lieferten folgende Zahlen:

Wasserbestimmung:

Ber. für $(C_6H_4NH_2)_2NCOOC_2H_5 + H_2O$	Gefunden
H ₂ O 6.23	6.09 pCt.

Elementaranalyse:

H	6.57	6.79 pCt.
C	62.28	62.08 »
N	14.53	14.89 »
O	16.61	— »
	<u>99.99.</u>	

Wie zu erwarten, war es nicht möglich, weder durch Erhitzen der Base über den Schmelzpunkt hinaus, noch durch Amidiren des Dinitrourethans bei Siedehitze zu dem zugehörigen Harnstoff zu gelangen.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1401.

Dibenzoylparadiamidodiphenylaminurethan.

Das Paradiamidourethan wurde in Benzol suspendirt, durch einige Tropfen Alkohol in Lösung gebracht und dann mit überschüssigem Benzoylchlorid kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Man erhält so die Dibenzoylverbindung neben einer sehr geringen Menge eines aus verdünntem Alkohol in fleischrothen Nadeln krystallisirenden, basischen Körpers vom Schmelzpunkt 210° (wahrscheinlich die Monobenzoylverbindung). Die Dibenzoylverbindung ist sehr leicht löslich in Eisessig, etwas schwerer in Alkohol und bildet eine bei 235° C. schmelzende, fast farblose, amorphe Masse. Da diese Verbindung nicht identisch ist mit einem von mir aus dem Paraamidophenylurethan durch Erhitzen mit Benzoylchlorid dargestellten Körper¹⁾, muss letzterem eine andere Constitution zukommen.

Stickstoffbestimmung:

Ber. für $(C_6H_4NHCOOC_6H_5)_2NCOOC_2H_5$	Gefunden
N 8.77	9.05 pCt.

Hexabromdiphenylaminurethan.

Sowohl beim Eintröpfeln von Brom in die Lösung von Diphenylaminurethan in Eisessig als auch in Amylalkohol erhält man stets Hexabromdiphenylaminurethan. Während man aber die Eisessiglösung erwärmen muss, geht die Reaction in Amylalkohollösung schon in der Kälte, und zwar unter Erwärmung vor sich. Man reinigt das sich ausscheidende Bromproduct durch Umkrystallisiren aus Eisessig (in Alkohol ist es fast unlöslich). Man erhält den Körper auf diese Weise in Form langer, hellgrünlich brauner Nadeln, die bei 184° schmelzen.

Ber. für $(C_6H_2Br_3)_2NCOOC_2H_5$	Gefunden
Br 67.05	67.68 pCt.

Trägt man das Bromproduct in Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.47 ein und erwärmt dann, bis alles in Lösung gegangen ist und rothe Dämpfe auftreten, so erhält man einen bei ungefähr 245° unter Zersetzung schmelzenden, aus Eisessig in gelbbraunen Nadeln krystallisirenden Nitrokörper.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2628.