

369. Andrew Barr: Ueber das Verhalten einiger Harnstoffe der aromatischen Reihe bei höherer Temperatur.

(Eingegangen am 26. Juni.)

V. Merz und W. Weith¹⁾ haben vor nun etwa 17 Jahren mitgetheilt, dass der Diphenylharnstoff beim anhaltenden, rückfliessenden Kochen unter reichlicher Bildung von Triphenylguanidin zersetzt werde.

Hentschel²⁾ dagegen giebt an, Diphenylharnstoff erleide auch bei wiederholter Destillation keine Veränderung, und er vermochte hiernach keine Spur von Triphenylguanidin nachzuweisen.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Merz habe ich den

Diphenylharnstoff

auf sein Verhalten beim rückfliessenden Kochen sowohl a) für sich allein als b) im Wasserstoff- und c) im Kohlendioxydstrom, ausserdem d) beim Erhitzen im zugeschmolzenen Glasrohr untersucht.

a) Rückflusssieden für sich. — Der Harnstoff wurde in einer Retorte oder andere Male im Fractionirkolben rückfliessend erhitzt. Anfangstemperatur in der kochenden Flüssigkeit selbst etwa 255° (unc.). Vorgelegtes Barytwasser trübte sich regelmässig schon wenige Minuten nach Beginn des Siedens, und in kurzer Zeit bildete sich ein bedeutender Niederschlag. Nähere Prüfung bestätigte, dass er aus Baryumcarbonat bestand. In höhern Theilen des Rückflussapparates sammelten sich allmählich Tropfen eines relativ leicht flüchtigen Oels an, unverkennbar Anilin. —

Die kochende, anfänglich farblose Schmelze bräunte sich nach und nach; ihre Temperatur sank langsam, war übrigens in 3—4 Stunden auf etwa 237° gefallen, aber nun auch constant geworden. Ungefähr um dieselbe Zeit entwich auch kein Kohlendioxyd mehr. Das Erhitzen wurde dann unterbrochen.

Beim Erkalten erstarrte die Schmelze mitunter sofort krystallinisch, häufiger aber zu einem durchsichtigen Glas, welches jedoch nach einiger Zeit in eine grossnadelig krystallinische Masse überging. Ich habe die zunächst zerkleinerte Masse, um allenfalls vorhandenes Anilin zu entfernen, mit Wasserdampf behandelt. In der That destillirte eine ganz merkliche Menge dieses Körpers über. Nachweis durch die üblichen Farbenreactionen. Siedepunkt wie normal 182°.

Während der reine Diphenylharnstoff auch von warmem Weingeist keineswegs rasch aufgenommen wird, löste sich die mit Wasser-

¹⁾ Zeitschr. für Chem. 1869, 585.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 27, 500.

dampf behandelte Masse sehr schnell auf. Die Lösung wurde mit Salzsäure versetzt, aber das Gemisch erst nach ein paar Stunden ¹⁾ in viel überschüssiges Wasser gegossen. Augenblicklich entstand ein nicht unerheblicher, nur schwach gefärbter Niederschlag, offenbar noch unveränderter Diphenylharnstoff. Eine aus warmem Weingeist in weissen Nadeln krystallisirte Probe schmolz genau wie dieser Körper bei 235°.

Das Filtrat vom rohen Harnstoff gab mit überschüssigem Ammoniak eine starke, nahezu weisse Fällung; sie klumpte beim Umschütteln oder bildete rasch grosse, käsige Flocken — ganz so wie unter gleichen Umständen das Triphenylguanidin.

Der abgewaschene und gut getrocknete Niederschlag besass den Schmelzpunkt 141°, während das reine Guanidin bei 143° schmilzt. Durch Krystallisation des Niederschlags aus verdünntem warmem Weingeist erhielt ich weisse Nadeln mit genau letzterem Schmelzpunkt und überhaupt dem Habitus des Triphenylguanidins.

Dass kein anderer Körper entstanden war, bestätigte auch die Untersuchung des Platindoppelsalzes meiner Base auf seinen Metallgehalt.

Gefunden 19.73, ber. für das Platindoppelsalz des Triphenylguanidins, $(C_{19}H_{17}N_3 \cdot HCl)_2 PtCl_4$, 19.78 pCt. Platin.

Ohne Zweifel hatte es Interesse, die bei der Zersetzung des Diphenylharnstoffs gebildete Guanidin- und Anilmenge, zudem die Menge des noch intacten Harnstoffs wenigstens approximativ kennen zu lernen.

Das hiebei eingehaltene Verfahren ist aus dem, was über die Trennung eben erwähnter Substanzen gesagt wurde, ohne Weiteres zu ersehen. Doch sei noch angeführt, dass der unveränderte Harnstoff und das durch Fällung abgeschiedene Guanidin auf dem Wasserbade bis zu constantem Gewicht erhitzt und das Anilin, nach der Destillation mit Wasserdampf, mittelst Aether isolirt wurde.

Versuchsergebnisse:

- a) 50 g Diphenylharnstoff; 3 stündiges Erhitzen,
- b) 35 g Harnstoff; 3¹/₂ stündiges Erhitzen.

In Gewichtsprocenten des angewandten Harnstoffs erhalten:

	a	b
Triphenylguanidin	56	53
Anilin	4	5.5
Unveränderter Harnstoff	24	24.

¹⁾ Merkwürdiger Weise schlägt sich sonst mit indifferenten Substanzen auch viel basische Substanz nieder.

b) Rückflusssieden im Wasserstoffstrom.

Nicht viel anders als für sich zersetzt sich der rückfließend kochende Diphenylharnstoff auch in einem langsamen Strome von trockenem Wasserstoff. Nur machte sich das Kohlendioxyd etwas schneller bemerkbar und hielt dessen Entwicklung nicht ganz so lange an.

Ich verarbeitete die in der Regel auch hier zunächst glasartig erstarrte, später erst krystallinisch gewordene Masse nach schon mitgetheiltem Verfahren.

a)	16 g Harnstoff;	2 $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen		
b)	16 „	3 „	„	„
c)	30 „	4 „	„	„
d)	25 „	5 „	„	„

In Gewichtsprocenten des angewandten Harnstoffs erhalten:

	a	b	c	d
Triphenylguanidin	53	54	50	54
Anilin	5	5	8.5	8
Unveränderter Harnstoff	16	15	16.5	18

c) Rückflusssieden im Kohlendioxydstrom.

Merz und Weith¹⁾ geben an, dass Kohlendioxyd auf erhitztes Triphenylguanidin unter Bildung von Diphenylharnstoff und Phenylcyanat einwirke. Daher war zu vermuthen, dass sich der Diphenylharnstoff beim Erhitzen im Kohlendioxydstrom nicht so ausgiebig zersetzen würde, als c. p. für sich oder in einem Strom von Wasserstoff. Und dies ist nun, wie schon das viel raschere und sofort krystallinische Erstarren der Reaktionsmasse andeutete, in der That der Fall.

a) und desgl. bei b) 16 g Harnstoff; 3 stündiges Erhitzen.

In Gewichtsprocenten vom angewandten Harnstoff erhalten:

	a	b
Triphenylguanidin	17	16.5
Anilin	4	4
Unveränderter Harnstoff	56	56.5

d) Erhitzen unter Verschluss.

a) 14 g Diphenylharnstoff wurden im zugeschmolzenen Glasrohr 9 Stunden auf 245°, weitere 9 Stunden auf 260° erhitzt. Nach dem ersten Erhitzen zeigte sich starker, nach dem zweiten nur noch ge-

¹⁾ Diese Berichte III, 25.

ringer Druck. Der Rohrinhalt bestand aus einer nadelig krystallinischen, hellen Masse mit dunklen öligen Theilen; roch stark nach Anilin.

b) 15 g des Harnstoffs sind nach einander 15 Stunden auf 290°, 5 Stunden auf 310°, 5 Stunden auf 330° und 5 Stunden auf 340° erhitzt worden. Druck im Versuchsrohre nach dem ersten, zweiten, dritten und vierten Erhitzen sehr stark, mässig, unbedeutend und so gut wie Null.

In Gewichtsprocenten vom Harnstoff erhalten:

	a	b
Triphenylguanidin	32	40
Anilin	8.5	6.5
Unveränderter Harnstoff	50	40

Der Diphenylharnstoff zersetzt sich also beim Erhitzen auch unter Verschluss weit schwieriger als beim rückfliessenden Kochen für sich oder in einer Wasserstoffatmosphäre.

Di-*p*-tolylharnstoff.

Dieser Harnstoff wurde nach Art der correspondirenden Diphenylverbindung unter Rückfluss erhitzt. Nach sehr kurzer Zeit trat Kohlendioxyd auf, und hielt dessen Entwicklung gegen 3 Stunden an. In höheren Theilen des Rückflussapparates condensirte sich eine blättrig-krystallinische, blumenartig riechende Substanz — anscheinend *p*-Toluidin. Der Kochpunkt des Harnstoffs war in der Schmelze selbst anfänglich 261° (uncorr.), aber er ging zunächst rascher, später langsamer immer mehr herunter bis auf 247°, wo er constant blieb. Beim Erkalten erstarrte die dunkel gewordene Schmelze zu einer glasartigen Masse.

Ich verarbeitete die Masse genau in der beim Diphenylharnstoff mitgetheilten Weise. Diese Verarbeitung ergab, abgesehen von noch unverändertem Harnstoff, dass *p*-Toluidin und Tri-*p*-tolylguanidin, ersteres in kleiner, letzteres in reichlicher Menge entstanden waren.

Das isolirte *p*-Toluidin besass, inclusive Schmelz- und Kochpunkt, alle normalen Eigenschaften. Und ebenso erhielt ich das Guanidin in den ihm zukommenden, langen, atlasglänzenden Nadeln mit dem angegebenen Schmelzpunkt 123°.

Auch die Untersuchung des Platindoppelsalzes meiner Base bestätigte, dass β -Tritolylguanidin vorlag.

Gefunden 18.70, berechnet für die Formel $(C_{22}H_{23}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$ 18.22 pCt. Platin.

Gewichtsmengen von *p*-Toluidin, Tritolylguanidin und unverändertem Harnstoff, nach dem Ergebnisse eines Versuchs, wie 1 : 6.2 : 3.2.

Weiter habe ich den Di-*p*-tolylharnstoff auf sein Verhalten im geschlossenen Rohr bei erhöhter Temperatur untersucht.

Der Harnstoff wurde 10, 5 und wieder 5 Stunden auf je 290, 310 und 330° erhitzt. Druck im Versuchsrohr nach dem ersten, zweiten und dritten Erhitzen sehr stark bezw. mässig und fast null. Der Rohrinhalt bestand aus einer dunklen blättrig-krystallinischen Masse mit ausgesprochenem Geruch nach *p*-Toluidin. Näheres Studium bewies, dass auch hier letzterer Körper und das Tri-*p*-tolylguanidin entstanden waren.

Ich erhielt bei zwei in der üblichen Weise ausgeführten Versuchen auf je 100 Theilen Di-*p*-tolylharnstoff:

	a	b
Tri- <i>p</i> -tolylguanidin	31	30
<i>p</i> -Toluidin	30	28
Unveränderter Harnstoff	15	30

Di-*o*-tolylharnstoff.

Wie sich zeigte, sublimirt der obige Harnstoff beim Erhitzen zu leicht und ausgiebig, als dass seine Zersetzung im offenen Gefässe auszuführen wäre.

Ich erhitzte ihn daher unter Verschluss, und zwar 10 Stunden auf 310°, hierauf nach Herauslassung des entstandenen sehr starken Drucks (Kohlendioxyd) noch 3 Stunden auf 320—330°, aber Druck trat nicht wieder auf.

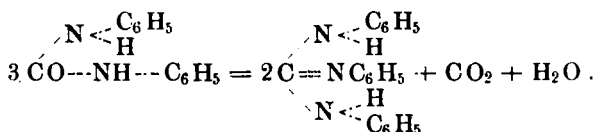
Das Versuchsrohr enthielt, abgesehen von etwas krystallinischer Substanz, nur dunkles Oel. Bei der Destillation mit Wasserdampf ging viel *o*-Toluidin über. Der dunkle, pechartige Rückstand löste sich leicht in warmem Weingeist. Ich habe die Lösung mit Salzsäure vermischt und nach einiger Zeit in viel überschüssiges Wasser gegossen, wobei ein krystallinischer, brauner Niederschlag entstand. Wiederholt, unter Zusatz von Thierkohle, aus Weingeist umkrystallisirt, erwies er sich als noch intacter Di-*o*-tolylharnstoff. Schmelzpunkt 256°. Im Filtrat vom Niederschlag bewirkte Ammoniak eine geringe, hellgelbe, flockige Fällung, welche auf dem Wasserbade in einen glasartigen Körper überging. Tri-*o*-tolylguanidin liess sich nicht nachweisen.

Bei einem andern Versuch habe ich die ölige Reactionsmasse aus dem Versuchsrohr direct abgestuft, destillirt und hierbei auf circa 7 g Orthotoluidin 5 g Harnstoff sowie 1 g eines öligen, oberhalb 300° siedenden Körpers erhalten, der allmählich zum Glas erstarrte. — Im Fractionirkolben hinterblieb ziemlich reichlich Kohle.

Der Di-*o*-tolylharnstoff wird also durch höhere Temperatur, was überraschen muss, in erheblich anderer Weise zersetzt, als der Diphenyl- und Di-*p*-tolylharnstoff.

Meine Resultate sind kurz zusammengefasst Folgende:

Diphenylharnstoff zerfällt beim rückfliessenden Kochen, wie Merz und Weith angegeben haben, unter Bildung von viel Triphenylguanidin und Kohlendioxyd sowie von etwas Anilin. Berücksichtigt man hierbei nur den Anfangs- und den wesentlichen Endzustand, so kann folgende Metamorphose angenommen werden:



Die theoretische Guanidinausbeute, nach dieser Gleichung, beträgt 90 pCt. der Harnstoffmenge, während auf den zersetzten Harnstoff bezogen, bis 74 pCt. und ausserdem einige Procent Anilin erhalten wurden. Letztere sind auf Neben- oder auch Secundärvorgänge zurückzuführen. In der That war das in der Gleichung angenommene Wasser (circa 2.8 pCt.) nicht direct zu beobachten.

Die durch das Auftreten von Kohlendioxyd besonders markirte Zersetzung des erhitzten Harnstoffs stellte sich rasch ein.

Hentschel dagegen hat beobachtet, dass der Diphenylharnstoff auch bei wiederholter Destillation keine Veränderung erfährt.

Nahezu gleich wie für sich zersetzt sich der Diphenylharnstoff, nach meinen Versuchen, auch in einem Wasserstoffstrom. In einer Kohlendioxydatmosphäre oder beim Erhitzen unter Verschluss entstanden zwar dieselben Spaltungsproducte, aber es blieb viel mehr Harnstoff unverändert.

Ganz nach Art des Diphenylharnstoffs zerfällt durch höhere Temperatur auch der Di-*p*-tolylharnstoff — also wurden Tri-*p*-tolylguanidin, Kohlendioxyd und zudem *p*-Toluidin erhalten.

Di-*o*-tolylharnstoff sublimirt zu leicht, als dass er im offenen Gefässe zu zersetzen wäre. Beim Erhitzen unter Verschluss bildete sich viel Toluidin, Kohlendioxyd, in kleiner Menge eine hochsiedende Base, aber krystallisirtes Tri-*o*-tolylguanidin wurde nicht erhalten.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.