

base, sondern eine Diacetylverbindung. Obwohl sich hierbei annehmen liess, dass das der einen Amidogruppe benachbarte Bromatom einen gewissen Einfluss auf die Acetylierbarkeit derselben ausübe, sah ich mich doch durch den unerwarteten Verlauf der Reaction veranlasst, das Toluylendiamin selbst mit Essigsäureanhydrid zu acetylire. Auch hier entstand ein Diacetyltoluylendiamin, Schmp. 210°, nicht die Anhydrobase. Will man diese letztere erhalten, so muss man mit Eisessig acetylire¹⁾. Hieraus geht hervor, dass Essigsäureanhydrid auf *o*-Diamine wesentlich anders wirkt als Eisessig. Man hätte diesen Schluss schon aus einigen früheren Angaben ziehen können, nach welchen beim Behandeln von *o*-Diaminen (z. B. Nitrophenylendiamin²⁾, $C_6H_3.NO_2.NH_2.NH_2 = (1:3:4)$ oder *o*-Naphthylendiamin³⁾) mit Essigsäureanhydrid Diacetylderivate entstanden waren. Allein man scheint eine solche Diacetylierung als Ausnahmefall betrachtet zu haben, während sie in Wirklichkeit die Regel ist, sobald man ein Diamin mit dem Säureanhydrid behandelt.

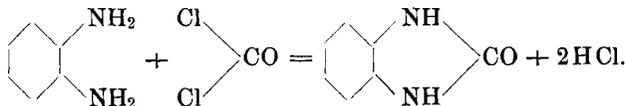
Ueber die Diacetylverbindungen und analoge Säurederivate der *o*-Diamine werde ich demnächst ausführlicher berichten.

Organ. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin.

157. A. Hartmann: Ueber die Einwirkung von Phosgen auf *o*-Diamine.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. Februar von Hrn. Bistrzycki.)

Ueber die Einwirkung von Phosgen auf Diamine liegt bis jetzt nur eine Angabe von Michler und Zimmermann⁴⁾ vor, welche Phosgen auf *m*-Phenylendiamin einwirken liessen. Hr. Prof. Liebermann veranlasste mich daher, die *o*-Diamine in ihrem Verhalten gegen Phosgen, namentlich mit Bezug auf die Bildung ringförmig geschlossener Harnstoffe zu untersuchen. Die Reaction verläuft allgemein in der durch die folgende Gleichung für Phenylendiamin angegebenen Weise:



¹⁾ Ladenburg, diese Berichte VIII, 677.

²⁾ Ladenburg, diese Berichte XVII, 150.

³⁾ Lawson, diese Berichte XVIII, 801.

⁴⁾ Diese Berichte XIV, 2177.

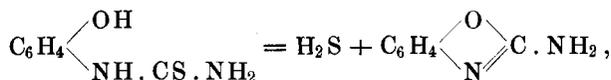
Man gelangt so zu substituirten Harnstoffen, welche zum Theil schon von anderer Seite nach anderen Methoden dargestellt worden sind.



Zu *o*-Phenylendiaminchlorhydrat, welches in einigen Tropfen Wasser gelöst war, fügt man etwas mehr als die für ein Molekül berechnete Menge Phosgen, in Toluol gelöst, und erhitzt das Gemisch im zugeschmolzenen Rohre auf 100°, um die schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnende Reaction zu vollenden. Man erhält eine weisse, breiige Masse, die im feuchten Zustande sich an der Luft röthlich färbt. Beim Trocknen auf Porzellan giebt sie Salzsäure ab, ist also vermuthlich das wenig beständige, salzsaure Salz des *o*-Phenylharnstoffs. Das Rohproduct wurde aus wässrigem Alkohol umkrySTALLISIRT, dem etwas Ammoniak hinzugefügt wurde, um etwa noch vorhandenes salzsaures Salz zu zerstören. So erhält man weisse, glänzende Blättchen, die bei 307—308° schmelzen und sich leicht in Alkohol, schwer in Wasser, Benzol und Toluol lösen.

	Gefunden	Ber. für C ₇ H ₆ N ₂ O
C	62.80	62.69 pCt.
H	4.85	4.48 »

Denselben Phenylharnstoff hat bereits Rudolph¹⁾ durch Erhitzen von *o*-Amidophenylurethan, C₆H₄ < NH₂ / NH . CO . OC₂H₅, und Sandmeyer²⁾ aus dem Aethoxymethenylphenylendiamin erhalten. Letzterer giebt der Verbindung die Formel C₆H₄ < NH / N — > C . OH. Dagegen ist die von Bendix³⁾ dargestellte Verbindung C₇H₆N₂O, welche er als Phenylharnstoff bezeichnet, nicht die Verbindung C₆H₄ < NH / NH > CO, da Bendix' Substanz bereits bei 129—130° schmilzt. Sie hat vielmehr, ihrer Entstehungsweise entsprechend:



offenbar die Formel C₆H₄ < O / N = > C . NH₂, welche ihr bereits Beilstein⁴⁾ beilegt.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1296.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2654.

³⁾ Diese Berichte XI, 2264.

⁴⁾ Beilstein, Handbuch, 2. Aufl. Bd. II, 460.

o-Toluylenharnstoff, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{CO}$.

m-p-Toluylendiamin, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$ (1 : 3 : 4), in Benzollösung in der gleichen Weise wie oben mit Phosgen behandelt, liefert den *o*-Toluylenharnstoff. Derselbe schmilzt bei 291—292° und löst sich leicht in Alkohol, schwer in Benzol und Toluol. Aus Wasser, in dem er ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt, scheidet er sich in mikroskopischen Krystallen ab.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$
C	65.02	64.86 pCt.
H	5.64	5.41 »
N	19.07	18.92 »

Dieser Toluylenharnstoff ist bereits auf verschiedenen Wegen erhalten worden: sowohl von Mönkeberg¹⁾ durch Erhitzen von Amido-

toluylenurethan, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \left\langle \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{CO} \cdot \text{O C}_2\text{H}_5$, als auch von Sand-

meyer²⁾ aus Aethoxymethenyltoluylendiamin, $\text{C}_7\text{H}_6 \left\langle \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{N} \end{array} \right\rangle \text{C} \cdot \text{O C}_2\text{H}_5$,

sowie durch Zusammenschmelzen von Harnstoff und Toluylendiamin und endlich von Lellmann und Bonhöffer³⁾ aus Diphenyl-*m*-Amido-*p*-Tolylharnstoff.

In analoger Weise wurde der *o*-Naphtylenharnstoff dargestellt, doch habe ich denselben wegen seiner Unlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln noch nicht ganz rein erhalten. Schmelzpunkt etwa 380°.

Bromtoluylenharnstoff, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{Br}) \left\langle \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{CO}$,

wurde aus dem in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen *m*-Brom-*m-p*-Toluylendiamin auf dieselbe Art erhalten und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Er schmilzt bei 324—325° und löst sich leicht in Alkohol, schwieriger in Wasser, wenig in Benzol und Aether.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_7\text{BrN}_2\text{O}$
C	42.56	42.29 pCt.
H	3.41	3.08 »

Im Anschluss an den obigen vom *m*-Brom-*m-p*-Toluylendiamin sich ableitenden Harnstoff habe ich auf Veranlassung des Hrn. A. Bistrzycki,

¹⁾ Inaug.-Diss. Göttingen 1884.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2651.

³⁾ Diese Berichte XX, 2124.

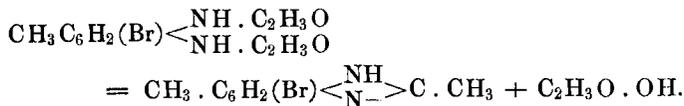
aus dem in der vorstehenden Abhandlung entwickelten Grunde, noch einige andere Derivate desselben Diamins untersucht.

Diacetylbromtoluylendiamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{Br} \cdot (\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$.

Bromtoluylendiamin, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in der üblichen Weise acetyliert, liefert eine bei $222 - 223^\circ$ schmelzende Verbindung, die auffallenderweise nicht das erwartete Anhydro-, sondern das Diacetylproduct ist. Sie löst sich leicht in Eisessig und Alkohol, schwieriger in Wasser, Benzol, Toluol. Die aus Wasser erhaltenen glänzenden, weissen Nadeln liefern Analysenzahlen, welche die Verbindung als ein Diacetylderivat erkennen lassen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}_2$
C	46.58	46.32 pCt.
H	4.99	4.56 »
N	10.14	9.82 »
Br	28.28	28.07 »

Erhitzt man die Diacetylverbindung über ihren Schmelzpunkt, so bildet sich unter Abspaltung von Essigsäure das unten beschriebene Aethenylbromtoluylenamidin:



Monoacetylbromtoluylendiamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{Br}) \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{array}$.

Zu der Monoacetylverbindung gelangt man, indem man *m*-Nitro-*m*-Brom-*p*-Acetoluid¹⁾ mit Zinnchlorür und Salzsäure unter guter Kühlung reducirt. Die erhaltene Lösung, wieder unter guter Kühlung im Scheidetrichter mit überschüssiger Natronlauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt, lässt beim Abdestilliren des Aethers ziemlich grosse Krystalle zurück, die nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei $167 - 168^\circ$ schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O}$
C	44.37	44.44 pCt.
H	4.61	4.56 »
N	11.74	11.52 »

Aethenylbromtoluylenamidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{Br}) \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{N} \end{array} > \text{C} \cdot \text{CH}_3$.

Erhitzt man Diacetylbromtoluylendiamin oder Monoacetylbromtoluylendiamin über ihren Schmelzpunkt oder nimmt man die Re-

¹⁾ Wroblewsky, Ann. Chem. Pharm. 192, 202.

duction des Nitrobromacetylids in der Wärme vor, so erhält man die oben genannte Anhydrobase. Dieselbe schmilzt bei 197—198° und löst sich leicht in Alkohol, wenig in Wasser und Benzol. Man erhält sie aus Alkohol in weissen Prismen.

	Gefunden	Ber. für C ₉ H ₉ N ₂ Br
C	47.88	48.00 pCt.
H	4.29	4.00 »
N	12.69	12.44 »
Br	35.56	35.56 »

Dibenzoylbromtoluylendiamin, CH₃.C₆H₂(Br) < $\begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$.

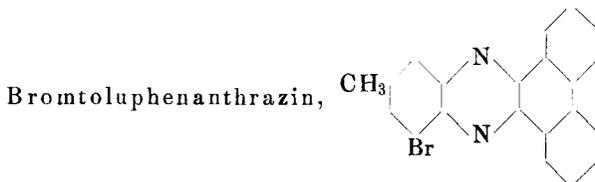
Fügt man zu Bromtoluylendiamin überschüssiges Benzoësäureanhydrid, beide in Benzol gelöst, und kocht die Flüssigkeit am Rückflusskühler, so scheidet sich zunächst eine weisse Masse aus (vermutlich die Monobenzoylverbindung), die sich bei weiterem Kochen löst. Das beim Erkalten sich ausscheidende Dibenzoylderivat löst sich sehr leicht in Alkohol, schwieriger in Benzol, aus welchem es in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 244° anschießt.

	Gefunden	Ber. für C ₂₁ H ₁₇ BrN ₂ O ₂
C	61.48	61.61 pCt.
H	4.33	4.16 »

Diphenylbromtoluchinoxalin, C₇H₃Br < $\begin{matrix} \text{N} = \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} = \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$.

Molekulare Mengen Bromtoluylendiamin und Benzil wurden in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten schied sich eine weisse Substanz aus, welche aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 153—154°.

	Gefunden	Ber. für C ₂₁ H ₁₅ N ₂ Br
C	67.16	67.20 pCt.
H	4.21	4.00 »



Phenanthrenchinon wird in möglichst wenig lauwarmem Eisessig gelöst und mit etwas mehr als der molekularen Menge Bromdiamin, gelöst in Alkohol, übergossen. Der sich ausscheidende gelbe Körper liefert beim Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 209—210°.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{13}BrN_2$
C	67.69	67.56 pCt.
H	3.72	3.49 »
N	8.01	7.51 »
Br	21.41	21.45 »

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

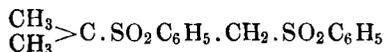
158. Robert Otto: Ueber das Verhalten des Natriumphenylmercaptids gegen Isobutylenbromid.

[Vorläufige Mittheilung.]

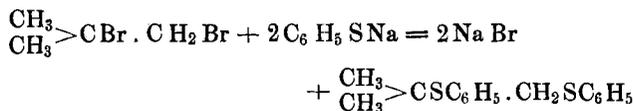
(Eingegangen am 14. April.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

Bei Gelegenheit einer grösseren von Hrn. F. Bormann auf meine Veranlassung begonnenen Arbeit über die höheren Glieder der Reihe von Disulfonen, als deren Anfangsglied sich das vor längerer Zeit von mir in Gemeinschaft mit H. Damköhler eingehend untersuchte Aethylidendiphenylsulfon¹⁾ ansehen lässt, stellte Hr. Bormann u. A. aus benzolsulfinsaurem Natrium und Isobutylenbromid das Isobutylendiphenylsulfon:



dar. Bei der schlechten Ausbeute, die sich auf diesem Wege ergab, lag es nahe, zur Darstellung des Sulfons einen anderen Weg, den der Oxydation des entsprechenden Thioäthers, zu betreten. Als demnach Bormann Natriumphenylmercaptid und Isobutylenbromid aufeinander einwirken liess, zeigte sich, dass diese Verbindungen keineswegs in normaler Weise, also gemäss der Gleichung:



¹⁾ Beiträge zur Kenntniss der Disulfone. Journ. für prakt. Chem. (N. F.) 30, 171 und 321.