

Wurde Talk eine längere Zeit, als die oben angegebene geglüht, so ging weniger Kieselsäure beim Auskochen mit Soda in Lösung; der Grund hierfür ist in dem Umstand zu suchen, dass die lösliche Modification der Kieselsäure durch längeres Glühen wieder unlöslich wird.

Zwei wesentliche Thatsachen sind mithin festgestellt worden: einerseits die Stabilität des Talks gegenüber Salzsäure, andererseits seine Spaltung beim Glühen unter Freiwerden von Kieselsäure.

Diese Thatsachen sind mithin mit der Metasilicatformel und keiner anderen vereinbar.

Die Untersuchung der anderen oben erwähnten Magnesiasilicate ist nach derselben Methode betrieben worden und im Wesentlichen vollendet. Die Resultate sollen demnächst veröffentlicht werden. Es ist unsere Absicht, dieselbe Methode der Untersuchung auf die Gruppe der Zeolithe auszudehnen, und wir hoffen, dass uns dieses Feld noch für einige Zeit überlassen bleibt.

Washington D. C., May 16. 1890.

Laboratory U. S. Geological Survey.

### 237. Otto Kym: Ueber das $\beta$ -Dinaphtylharnstoffchlorid und den $\beta$ -Tetranaphtylharnstoff.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Vor ein paar Monaten habe ich mitgetheilt, dass das  $\beta$ -Dinaphtylharnstoffchlorid aus dem  $\beta$ -Dinaphtylamin und Phosgen in Toluollösung am besten bei 150—160° dargestellt werde<sup>1)</sup>.

Die HH. B. Kühn und N. Landau<sup>2)</sup> gaben bald darauf an: eine Reaction habe schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Sie nehmen 20 g  $\beta$ -Dinaphtylamin, gelöst in 600 g Benzol, setzen dazu 40 g 20 proc. toluolische Phosgenlösung — und scheint die Reaction, soweit ihre Angaben schliessen lassen, nach 2 Stunden beendigt zu sein.

Die dem  $\beta$ -Dinaphtylamin für die gewöhnliche Temperatur zugeschriebene Löslichkeit in Benzol (1 Thl. in 30 Thl. Benzol) war für mich, nach dem Gesamteindruck mannigfacher Erfahrung, eine unerwartet hohe. Dies gab den Anlass zu ein paar quantitativen Ermittlungen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 427.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 811.

Benzol wurde bei Siedhitze mit ganz reinem  $\beta$ -Dinaphtylamin (Schmelzpunkt  $171^{\circ}$ ) gesättigt und der Gehalt der erkalteten und über Nacht gestandenen Lösung an diesem Amin bestimmt.

a) 18.6445 g bei  $14.5^{\circ}$  gesättigte, klar filtrirte Lösung liessen zurück 0.1985 g  $\beta$ -Dinaphtylamin.

b) 11.5450 g Lösung von anderer Darstellung, doch gleicher Temperatur, lieferten 0.1220 g Naphtylverbindung.

Hiernach erheischt die Lösung von 1 Theil  $\beta$ -Dinaphtylamin bei  $14.5^{\circ}$  nach a) 92.9, b) 93.6 Thl. Benzol.

Noch liess sich denken, dass die HH. Kühn und Landau nur oberflächlich gereinigtes  $\beta$ -Dinaphtylamin angewandt hätten, dessen Benzollöslichkeit eine beträchtlich grössere sein konnte.

Daher wurde rohes  $\beta$ -Dinaphtylamin (welches das Laboratorium der Liberalität der HHrn. Durand & Huguenin in Basel verdankt) nur destillirt und seine Löslichkeit in Benzol unter gleichen Umständen wie oben ermittelt.

12.4975 g Lösung hinterliessen 0.1745 g  $\beta$ -Dinaphtylamin, entsprechend einem Gewichtstheil auf 70.6 Thl. Benzol.

Das noch rohe secundäre Amin ist in Benzol bei Lufttemperatur wohl löslicher als die reine Verbindung, doch keineswegs in auffallendem Grade.

---

Ich hatte früher eine benzolische  $\beta$ -Dinaphtylaminlösung mit überschüssiger Phosgen-Toluollösung in geschlossener Eprouvette über Nacht sich selbst überlassen, und war keine Ausscheidung entstanden.

Bei neueren Versuchen in grösserem Maassstabe — mit 2 g reinem  $\beta$ -Dinaphtylamin in 200 g Benzol (also beinahe gesättigte Lösung) und 4 g 20 proc. toluolische Phosgenlösung — blieb die Flüssigkeit 2 und 3 Stunden völlig klar, dann trat eine nur sehr allmählich zunehmende krystallinische Ausscheidung (jedenfalls salzsaures  $\beta$ -Dinaphtylamin) ein. Sie war nach 3—4 Tagen noch nicht zu Ende, indem klares, natürlich luftdicht abgeschlossenes Filtrat beim Aufbewahren noch mehr krystallinische Substanz absetzte.

Relativ rohes  $\beta$ -Dinaphtylamin in gesättigter benzolischer Lösung reagirte mit Phosgen wohl rascher, aber noch immer sehr langsam.

Ich habe übrigens diese Modificationen der Bereitung von  $\beta$ -Dinaphtylharnstoffchlorid nicht weiter verfolgt.

Mein Darstellungsverfahren (l. c.), bei dem allerdings unter Verschluss zu arbeiten ist, wogegen ein unmässiges Volumen Benzol und die lange Versuchsdauer (s. vorhin mitgetheilte Ergebnisse) hinwegfallen, halte ich für unbedingt vortheilhafter.

$\beta$ -Tetranaphtylharnstoff.

Diese Darstellung dieses Harnstoffes durch Erhitzen von  $\beta$ -Dinaphtylamin und dessen Harnstoffchlorid mit Zinkstaub ist mir früher nicht gelungen.

Nach den HHrn. Kühn und Landau aber lässt sich der  $\beta$ -Tetranaphtylharnstoff doch in solcher Weise erhalten. Sie geben über ihn an, dass er hellbraun gefärbte, prismatische Nadeln bilde, sich schwer in Alkohol, Aether, leicht in Benzol und Eisessig löse. Sein Schmelzpunkt soll 167—169° sein, d. h. noch unter demjenigen des  $\beta$ -Dinaphtylamins, 171°, und  $\beta$ -Dinaphtylaminharnstoffchlorids, 173°, liegen.

Bei dem so viel höheren Moleculargewicht des quaternären Harnstoffes mussten obige Schmelzpunktverhältnisse befremden. Dies um so mehr, als Michler's Tetraphenylharnstoff (Schmp. 183°) weit höher schmilzt als das Diphenylamin (Schmp. 54°) und Diphenylaminharnstoffchlorid (Schmp. 85°).

Auch andere ähnliche, in neuester Zeit von Hrn. Paschkovezki dargestellte quaternäre Harnstoffe schmelzen viel höher als die correspondirenden secundären Amine und deren Harnstoffchloride.

Paschkovezki bereitete jene Harnstoffe durch Erhitzen der Amine und Chloride unter Verschluss mit Xylol im Verhältniss von 2:1 Molekülen, ohne Zinkzusatz.

Ich nahm ohne Weiteres nahezu gleiche Moleküle der Ingredientien zum  $\beta$ -Tetranaphtylharnstoff.

2 g reines  $\beta$ -Dinaphtylamin und 2.5 g  $\beta$ -Dinaphtylharnstoffchlorid (ber. 2.46 g) wurden in einer mit Gasentwicklungsröhre versehenen Eprouvette über 200° erhitzt.

Gegen 240° begann reichliche Chlorwasserstoffentwicklung, welche jedoch bald nachliess und nach circa 3 Stunden aufhörte. Schliessliche Temperatur 260°. Die dicke homogene Schmelze erstarrte zu einer braunen, spröden, durchweg krystallinischen Masse. Sie löste sich als Pulver unschwer in kochendem Xylol. Die dunkle Solution schied beim Erkalten und einigem Stehen in reichlicher Menge kleine, undeutliche, rothbraune Kryställchen aus. Sie wurden abfiltrirt und beim Waschen mit etwas kaltem Benzol gelb erhalten. In kochendem Benzol lösten sie sich unschwer. Trockener Chlorwasserstoff fällte aus der erkalteten Lösung nur eine ganz geringe Menge  $\beta$ -Dinaphtylamin. Das stark eingeengte Filtrat davon setzte beim Erkalten ziemlich ausgiebig gelbweisse, kleine, wenig deutliche, sandartig aussehende Kryställchen ab, welche beim Waschen und Auskochen mit Alkohol eine reine weisse Farbe annahmen. Schmelzpunkt direct und nach dem Umkrystallisiren 294—295°.

Weitere und recht reichliche Mengen obiger Substanz enthielt die xylolische Mutterlauge der rothbraunen krystallinischen ersten Aus-

scheidung. Sie sind daraus nach dem eben zuvor mitgetheilten Verfahren rein dargestellt worden. Schmelzpunkt auch des Mutterlaugenpräparats 294—295°.

Die Elementaranalyse (sehr scharf getrocknete Substanz) stimmte auf den erwarteten quaternären Harnstoff,  $\text{CO}[\text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2]_2 = \text{C}_{41}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$ .

0.1348 g Substanz lieferten 0.4310 g Kohlendioxyd und 0.0622 g Wasser.

0.1219 g Substanz gaben 0.3894 g Kohlendioxyd und 0.0565 g Wasser.

0.0984 g Substanz gaben 4.8 ccm feuchten Stickstoff bei 22.5°, Barometerstand 719.5 mm.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	87.24	87.20	87.12 pCt.
Wasserstoff	4.96	5.13	5.15 »
Stickstoff	4.96	5.25	— »

Der Art und Weise, wie sich der  $\beta$ -Tetranaphtylharnstoff aus Benzol ausscheidet, habe ich bereits gedacht. Besser, in kleinen glänzenden, zum Theil verflachten Nadelchen, krystallisirt der quaternäre Harnstoff aus vielem kochendem Alkohol oder Eisessig. Die Eisessigkrystallisation hatte leichten Gelbstich, übrigens noch denselben Schmelzpunkt (294°—295°).

In kaltem Alkohol und Eisessig ist der neue Harnstoff beinahe unlöslich, auch beim Erhitzen (namentlich in Alkohol) wenig löslich. Dagegen wird er von Benzol in der Kälte relativ ziemlich leicht und in der Hitze leicht aufgenommen.

Nach Schmelzpunktshöhe steht der  $\beta$ -Tetranaphtylharnstoff (294 bis 295°) zum  $\beta$ -Dinaphtylamin (171°) ungefähr ebenso wie der quaternäre Phenylharnstoff (183°) zum Diphenylamin (54°).

Was es mit der isomeren Naphtylverbindung vom Schmp. 167° bis 169° der HHrn. Kühn und Landau für eine Bewandniss hat, habe ich nicht untersucht und ich unterlasse daher jede Meinungsäußerung.

Die Ausbeuten am hochschmelzenden  $\beta$ -Tetranaphtylharnstoff waren bei wiederholter Darstellung, wie hier noch erwähnt sei, durchaus befriedigend.

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