

339. B. Kühn und N. Landau: Ueber das β -Dinaphtylharnstoffchlorid und den β -Tetranaphtylharnstoff.

(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Phosgen wirkt, wie wir vor einiger Zeit ¹⁾ mittheilten, auf in Benzol gelöstes β -Dinaphtylamin schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von β -Dinaphtylharnstoffchlorid ein; dies wird von H. Kym, welcher früher ²⁾ eine Reaction erst von 130° an beobachtete, neuerdings bestätigt ³⁾. — Indess weichen seine Beobachtungen von den unsrigen immer noch wesentlich ab; wir bringen daher unsere Versuche zur Kenntniss:

I. 2 g reines ⁴⁾ β -Dinaphtylamin in 200 g Benzol wurde mit 4 g toluolischem Phosgen versetzt; eine Trübung trat sofort ein; nach 20 Minuten begann krystallinische Ausscheidung von salzsaurem β -Dinaphtylamin, welche fortgesetzt zunahm. Nach drei Stunden betrug die Menge desselben 0.70 g und lieferte, bei 165° getrocknet, 0.61 g salzsäurefreies Amin. Also 61 pCt. des in Reaction tretenden Dinaphtylamins waren nach drei Stunden umgesetzt.

Bei Hrn. Kym, der den Versuch in denselben Mengenverhältnissen ausführte, blieb die Flüssigkeit »zwei und drei Stunden völlig klar«.

II. 2 g β -Dinaphtylamin in 200 g Benzol, mit 10 g toluol. Phosgen versetzt, lieferten nach drei Stunden 0.91 g salzsaure Base. Jetzt waren also 80 pCt. Amin umgewandelt.

III. 2 g β -Dinaphtylamin in 200 g Benzol, mit 20 g toluol. Phosgen vermischt, schieden nach drei Stunden 1.0 g salzsaure Base, d. h. 88 pCt. des in Reaction tretenden Amins aus.

Ueberschüssiges Phosgen führt also, wie zu erwarten, die Reaction schneller zu Ende, und bei geringeren Mengen Amin verläuft dieselbe sogar in zwei bis drei Stunden quantitativ. So schieden sich bei Einwirkung von überschüssigem Phosgen auf:

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 811.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 424.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 1540.

⁴⁾ Unser β -Dinaphtylamin, aus der badischen Anilin- und Sodafabrik zu Ludwigshafen bezogen, war rein (silberglänzende Blättchen mit dem glatten Schmp. 171°) und lieferte 5.44 pCt. Stickstoff gegenüber 5.20 pCt. Theorie. Die Abweichung der gegenseitigen Beobachtungen liegt also nicht an der ungenügenden Reinheit unseres Amins, wie Hr. Kym denkt. Zur Beseitigung aller Zweifel wurde zu obigen Versuchen aus Benzol umkrystallisirte Base verwandt.

I. 0.2085 g Amin in 20 g Benzol nach drei Stunden 0.1180 g trockenes, salzsaures Salz aus. Berechnete Menge 0.1183 g, und auf

II. 0.1111 g Amin in 8.8135 g Benzol [gesättigte Lösung von 17.5^o] nach 2½ Stunde 0.0631 g salzsaure Base. Berechnete Menge 0.06309,

während Hr. Kym merkwürdigerweise mit geringen Mengen Amin und überschüssigem Phosgen keine Reaction wahrnahm.

Unsere bereits Seite 811 dieser Berichte XXIII gegebene Vorschrift über die Darstellung des β -Dinaphtylharnstoffchlorides in grösseren Mengen haben wir nach wiederholten Versuchen für richtig befunden. Wir lösen 20 g β -Dinaphtylamin selbstverständlich in warmem¹⁾ Benzol auf (600 g) und versetzen die noch klare Flüssigkeit mit 40 g toluol. Phosgen. Nach neueren Versuchen ist die Reaction sogar schon nach einer Stunde vollendet, sobald die Temperatur des Benzols beim Phosgenzusatz 65^o nicht unterschreitet.

Hr. Kym hält seine Darstellungsweise des β -Dinaphtylharnstoffchlorides im Einschlussrohr bei 150—160^o für die bessere. Nun, die Entscheidung darüber überlassen wir dem Urtheil der Fachgenossen.

Der Schmelzpunkt des β -Tetranaphtylharnstoffes ist von uns allerdings bedeutend zu niedrig angegeben. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig schmilzt derselbe constant bei 287—288^o (uncorr.). Hinsichtlich der Darstellung ist es gut, bei Zinkstaubzusatz die Temperatur nicht 180^o und die Dauer der Einwirkung nicht 15 Minuten übersteigen zu lassen; wir erhitzen früher längere Zeit auf 200^o, daher der durch Verharzung soweit herabgedrückte Schmelzpunkt.

Berlin, im Juni 1890.

Dr. Kühn's Laboratorium.

¹⁾ Die Löslichkeitsverhältnisse des β -Dinaphtylamins in kaltem Benzol waren uns, wie Hr. Kym wohl annehmen darf, bekannt. Also lediglich zur Beschleunigung der Reaction, die sich bei gewöhnlicher Temperatur nur langsamer vollzieht, und zur Ersparniss von Benzol wenden wir Wärme an. Dies hätten wir in unserer ursprünglichen Vorschrift vielleicht erwähnen können.