

**335. Eug. Lellmann und E. Benz:**  
**Ueber einige aus Methylphenyl- und Diphenylharnstoffchlorid**  
**dargestellte Körper.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 22. Juni.)

Vor einigen Jahren hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit O. Bonhoeffer <sup>1)</sup> das Verhalten des Diphenylharnstoffchlorids gegen Phenolate, nitrierte Amine und gegen aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid untersucht und durch diese Reactionen Carbaminsäureester, Nitroharnstoffe und diphenylirte Säureamide erhalten, welche letztere beim Verseifen die Carbonsäuren lieferten, so dass es vermittelst dieser beiden Umsetzungen gelang, in Kohlenwasserstoffe die Carboxylgruppe einzuführen. Dasselbe war ungefähr gleichzeitig von Gattermann durch Verwendung von anderen Harnstoffchloriden erreicht worden. Wir haben nun die Untersuchungen mit dem Diphenylharnstoffchlorid fortgesetzt und auch auf das Methylphenylharnstoffchlorid ausgedehnt und mit diesem Körper ganz die analogen Umsetzungen erhalten, so dass wir, da principiell Neues nicht beobachtet wurde, uns bei der Beschreibung der Versuche kurz fassen können.

Methylphenylcarbaminsäurephenylester,  
 $(C_6H_5)(CH_3)NCOOC_6H_5$ .

Aequivalente Mengen Methylphenylharnstoffchlorid und Kaliumphenolat setzen sich in alkoholischer Lösung bei mehrstündigem Sieden unter Abscheidung von Chlorkalium um, und das Filtrat liefert den neuen Ester in grossen, farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt  $58^{\circ}$ , welche in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich sind.

0.2700 g ergaben 0.7304 g Kohlendioxyd und 0.1440 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	74.00	73.71 pCt.
H	5.73	5.92 »

Methylphenylcarbaminsäure-*o*-nitrophenylester,  
 $(C_6H_5)(CH_3)NCOOC_6H_4NO_2$ .

Die Umsetzung zwischen dem Harnstoffchlorid und Orthonitrophenolkalium erfolgte schon theilweise beim Zusammenbringen der alkoholischen Lösungen dieser Substanzen und wurde durch Erhitzen im Wasserbade zu Ende geführt. Nach dem Abfiltriren des Chlorkaliums schied die Lösung in kleinen Nadeln den Ester ab, welcher

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 3231, XX, 2118.

nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in seidenglänzenden, gelblichen, prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt  $110^{\circ}$  gewonnen wurde. Der Körper löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol und gab folgendes Analysenresultat:

0.3120 g gaben 0.7058 g Kohlendioxyd und 0.1249 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	61.70	61.54 pCt.
H	4.41	4.44 »

Da die Verbindung sich zur krystallographischen Untersuchung eignete, so hatte Hr. Prof. C. Hintze in Breslau die Güte, eine solche durch Hrn. E. Jenssen ausführen zu lassen:

»Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.34084 : 1 : 1.09509$$

$$\beta = 100^{\circ} 38'.$$

Beobachtete Formen:

$$m = (100) \infty P; a = (100) \infty P \infty; c = (100) OP; o = (\bar{1}\bar{2}2) P_2; \\ s = (122) - P_2.$$

$$m : m (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 105^{\circ} 37'$$

$$c : m (001) : (110) = 83^{\circ} 36'$$

$$c : o (001) : (\bar{1}\bar{2}2) = 51^{\circ} 14\frac{1}{2}'.$$

Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene (010). Auf die Querfläche  $a$  (100) tritt etwas oberhalb des Gesichtsfeldes eine optische Axe mit starker Dispersion aus. Ebenso erscheint durch die Basis (001) eine optische Axe oben am Rande des Gesichtsfeldes.

Die Krystalle spalten deutlich nach der Basis (001).«

**Methylphenylcarbaminsäure-*p*-nitrophenylester,**  
 $(C_6H_5)(CH_3)NCOOC_6H_4NO_2.$

Diese Verbindung wurde ganz wie die vorige gewonnen und bildet etwas grünlich gefärbte Krystalle vom Schmelzpunkt  $69-70^{\circ}$ , die in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich sind.

0.4831 g ergaben 1.0917 g Kohlendioxyd und 0.1939 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	61.70	61.63 pCt.
H	4.41	4.45 »

**Methylphenylcarbaminsäure-*m*-nitrophenylester,**  
 $(C_6H_5)(CH_3)NCOOC_6H_4NO_2,$

entsteht wie die Orthoisomere und wird nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in Krystallen vom Schmelzpunkt  $105^{\circ}$  erhalten.

0.2841 g ergaben 0.6417 g Kohlendioxyd und 0.1190 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	61.70	61.60 pCt.
H	4.41	4.65 »

**Methylphenylcarbaminsäure-*o*-amidophenylester,**  
 $(C_6H_5)(CH_3)NCOOC_6H_4NH_2$ .

Behufs Reduction des oben beschriebenen Orthonitroesters löste man denselben in heissem Alkohol, fügte concentrirte Salzsäure und dann nach und nach die theoretische Quantität Zinnchlorür hinzu. Die Amidirung ging im Wasserbade schnell von Statten, und die Flüssigkeit schied beim Erkalten ein weisses Pulver ab (vermuthlich eine Zinndoppelverbindung des Amidoesters), welches in einer Reibschaaale mit Schwefelammonium verrieben wurde. Es entstand so ein Gemisch von Methylphenylcarbaminsäure-*o*-amidophenylester mit etwas Schwefelzinn, welchem wir die organische Verbindung durch Extrahiren mit Alkohol entzogen. Der Ester bildete nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol feine Nadeln vom Schmelzpunkt 103°.

0.3420 g gaben 0.8654 g Kohlendioxyd und 0.1800 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	69.42	69.07 pCt.
H	5.79	5.84 »

**Methylphenylcarbaminsäure-*p*-amidophenylester,**  
 $(C_6H_5)(CH_3)NCOOC_6H_4NH_2$ ,

wurde in ähnlicher Weise wie die vorige Verbindung in Nadeln vom Schmelzpunkt 104° gewonnen.

0.2460 g gaben 0.6233 g Kohlendioxyd und 0.1214 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	69.42	69.06 pCt.
H	5.79	5.45 »

**Methylphenylcarbaminsäure-*m*-amidophenylester,**  
 $(C_6H_5)(CH_3)NCOOC_6H_4NH_2$

bildet ein gelbes, krystallinisches, bei 94° schmelzendes Pulver.

0.3181 g ergaben 0.8066 g Kohlendioxyd und 0.1700 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	69.42	69.15 pCt.
H	5.79	5.93 »

**Methylphenylcarbaminsäure-*p*-kresylester,**  
 $(C_6H_5)(CH_3)NCOOC_6H_4CH_3$ .

Kann wie die analoge Phenylverbindung gewonnen werden und bildet, aus Alkohol krystallisirt, feine Nadeln vom Schmp. 62°.

0.2630 g ergaben 0.7190 g Kohlendioxyd und 0.1503 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	74.69	74.56 pCt.
H	6.22	6.35 »

Diphenylcarbaminsäure-*p*-nitrophenylester,  
 $(C_6H_5)_2NCOOC_6H_4NO_2$ .

Erhitzt man äquivalente Mengen Diphenylharnstoffchlorid und *p*-Nitrophenolkalium in alkoholischer Lösung einige Stunden im Wasserbade, so erfolgt eine reichliche Abscheidung von Chlorkalium und aus dem erkaltenden Filtrat krystallisirt der Ester sehr rasch und schön in feinen, hellgelben Nadeln vom Schmp.  $116^\circ$  aus.

0.2310 g ergaben 0.5763 g Kohlendioxyd und 0.0900 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	68.26	68.07 pCt.
H	4.19	4.32 »

Diphenylcarbaminsäure-*m*-nitrophenylester,  
 $(C_6H_5)_2NCOOC_6H_4NO_2$ .

Bildet, in analoger Weise wie der vorige dargestellt, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp.  $90^\circ$ .

0.3420 g ergaben 0.8544 g Kohlendioxyd und 0.1334 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	68.26	68.13 pCt.
H	4.19	4.32 »

Diphenylcarbaminsäure-*p*-amidophenylester,  
 $(C_6H_5)_2NCOOC_6H_4NH_2$ .

Diese Amidverbindung kann wie die oben beschriebene gewonnen werden; sie bildet feine, gelbliche Nadeln vom Schmp.  $146^\circ$ .

0.3480 g ergaben 0.9550 g Kohlendioxyd und 0.1742 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	75.00	74.82 pCt.
H	5.26	5.51 »

Diphenylcarbaminsäure-*m*-amidophenylester,  
 $(C_6H_5)_2NCOOC_6H_4NH_2$ ,

bildet röthliche Nadeln vom Schmp.  $132 - 133^\circ$ .

0.4610 g Substanz ergaben 1.2614 g Kohlendioxyd und 0.2278 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	75.00	74.62 pCt.
H	5.26	5.48 »

Diphenylcarbaminsäure-*p*-kresylester,  
 $(C_6H_5)_2NCOOC_6H_4CH_3$ .

Dieser Ester zeigt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp.  $81^\circ$  und bildet feine, seidenglänzende Nadeln, welche sich asbestartig verfilzen.

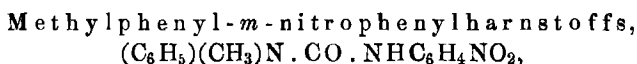
0.2510 g ergaben 0.7281 g Kohlendioxyd und 0.1333 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	79.21	79.08 pCt.
H	5.61	5.89 »

Es wurde ferner das Verhalten des Methylphenylharnstoffchlorids gegen einige Aminbasen studirt. Die Umsetzung dieses Chlorids mit Anilin zu Methylcarbanilid gelingt nur dann glatt, wenn man 1 Mol. des ersteren mit 2 Mol. des letzteren gemischt bei Zimmertemperatur sich selbst überlässt. Wird während der Reaction erwärmt, so erhält man fast ausschliesslich Diphenylharnstoff.

Bei der Einwirkung des Harnstoffchlorides auf *p*-Nitroanilin und *m*-Nitro-*p*-toluidin gelang es nicht, die erwarteten Nitroharnstoffe zu fassen; die Reactionen führten entweder zu Dimethyldiphenylharnstoff oder zu anderweitigen Zersetzungsproducten, welche durch ihre Beschaffenheit nicht zu weiterer Verfolgung des Gegenstandes einluden.

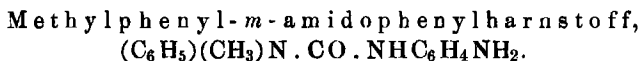
Leichter gelang die Darstellung des



indem man 2 Mol. *m*-Nitroanilin mit 1 Mol. Harnstoffchlorid innig mischte und auf 90° erwärmte. Die mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogene Schmelze enthielt den Körper ziemlich rein, sodass einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol genügte. Der Harnstoff bildet kleine, grüngelbe Nadeln vom Schmp. 230°, welche sich leicht in heissem Alkohol lösen.

0.2563 g ergaben 0.5800 g Kohlendioxyd und 0.1149 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	61.99	61.72 pCt.
H	4.79	4.95 »



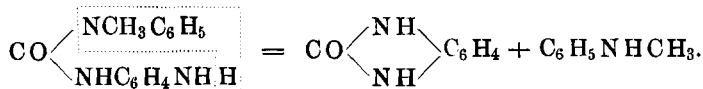
Die Reduction des eben beschriebenen Nitroharnstoffs verläuft glatt, wenn die alkoholische Lösung desselben mit Salzsäure und der theoretischen Menge Zinnchlorür versetzt wird. Das Ende der Reaction kann an der Entfärbung der ursprünglich grünen Lösung erkannt werden. Da beim Erkalten der im Wasserbade erhitzten Lösung keine Abscheidung erfolgte, gaben wir etwas Wasser hinzu und erhielten das Reactionsproduct als einen weissen, voluminösen Niederschlag, der durch Verreiben mit Schwefelammon vom Zinn befreit und in heissem Alkohol gelöst wurde; diese Lösung schied den Amidoharnstoff in feinen, weissen, verfilzten Nadeln ab, welche sich

beim Liegen an der Luft allmählich röthlich färbten. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung bestätigte die erwartete Formel.

0.3410 g ergaben 0.8702 g Kohlendioxyd und 0.1999 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	69.71	69.59 pCt.
H	6.22	6.51 »

Im Schmelzröhrchen erhitzt, schmolz der Körper nicht, bräunte sich aber bei 190—200° und lieferte, längere Zeit bei dieser Temperatur gehalten, einen Beschlag von kleinen Tröpfchen an den kälteren Stellen des Capillarröhrchens. Dieser unzweifelhaft auf eine Zersetzung deutende Vorgang wurde mit mehr Substanz wiederholt, indem wir dieselbe auf dem Boden eines kleinen Erlenmeyer'schen Kölbchens ausbreiteten und dieses im Schwefelsäurebad auf 195° erhitzen. Auch hier wurde die Substanz dunkelbraun, und an den Gefäßwänden setzten sich braune Tröpfchen ab. Als diese sich nicht mehr vermehrten, etwa nach einer Stunde, wurde der Versuch abgebrochen und zur Trennung der Producte der Boden des Kölbchens abgesprengt. Das Destillat wiesen wir vermöge seiner leicht krystallisirenden Acetylverbindung als Monomethylanilin nach, sodass wir analog dem von Lellmann und Würthner<sup>1)</sup> beobachteten Zerfall des *m*-Amidodiphenylharnstoffs in *m*-Phenylharnstoff und Anilin eine Spaltung in Monomethylanilin und *m*-Phenylharnstoff angenommen werden muss:



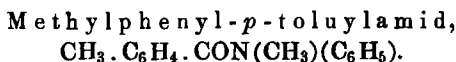
Der Rückstand schmolz bei 360° noch nicht und wies sich hierdurch sowie durch seine Schwerlöslichkeit als der von Michler und Zimmermann<sup>2)</sup> schon beschriebene *m*-Phenylharnstoff aus.

Die Einwirkung des Methylphenylharnstoffchlorids auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid haben wir zuerst beim Benzol studirt, indem wir in eine im Wasserbade erwärmte Lösung des Chlorids in Benzol allmählich Chloraluminium in kleinen Portionen eintrugen. Die Erwärmung wurde bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung fortgesetzt und sodann der überschüssige Kohlenwasserstoff abdestillirt. Die zurückbleibende braune Masse erstarrte auch nach wiederholtem Digeriren mit verdünnter Salzsäure nicht; es konnte indessen durch Krystallisation aus viel heissem Wasser ein Körper gewonnen werden, der sich sowohl durch

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 228, 222.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 2177.

seinen Schmelzpunkt  $59^{\circ}$  wie auch durch seine mit concentrirter Salzsäure im Rohr bei  $150^{\circ}$  erhaltenen Spaltungsproducte (Benzoesäure und Monomethylanilin) als das von Hepp beschriebene Benzoylmethylanilid zu erkennen gab.



Die Darstellung dieses Körpers ist die analoge, nur erhält man nach dem Abdestilliren des überschüssigen Toluols einen Rückstand, der beim Behandeln mit Salzsäure zum Theil krystallinisch wird; man zieht zweckmässig mit heissem Ligroin aus und gewinnt aus dieser Lösung das Einwirkungsproduct in Gestalt von ziemlich grossen, gelblichen Krystallen, die bei  $70^{\circ}$  schmelzen und in Alkohol, Aether, Chloroform und Ligroin löslich sind.

0.2947 g ergaben 0.8619 g Kohlendioxyd und 0.1817 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	80.00	79.77 pCt.
H	6.67	6.85 >

Der Freundlichkeit des Hrn. Prof. Hintze verdanken wir die nachfolgende Beschreibung der Krystalle, die von Hrn. Jenssen gemessen wurden:

»Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2.67609 : 1 : 2.35724$$

$$\beta = 108^{\circ} 44'.$$

Beobachtete Formen:

$$m = (110) \infty P; a = (100) \infty P \infty; c = (001) 0 P;$$

$$x = (101) - P \infty.$$

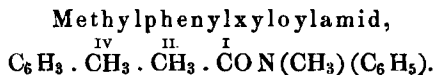
$$m : a (110) : (100) = 68^{\circ} 28'$$

$$c : x (001) : (101) = 33^{\circ} 2'$$

$$x : a (101) : (100) = 38^{\circ} 14'$$

Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene (010).«

Die Verseifung des Amids wurde mit concentrirter Salzsäure im Rohr bei  $150^{\circ}$  ausgeführt und ergab *p*-Toluylsäure und Monomethylanilin.



Dieses Amid erhielten wir, indem wir das Harnstoffchlorid in *m*-Xylol lösten und im Wasserbade 8 Stunden lang unter periodischem Eintragen von Aluminiumchlorid erhitzten. Das Product, eine braune, schmierige Masse, wurde wiederholt mit verdünnter Salzsäure gewaschen und dann der grösste Theil des überschüssigen Xylols durch Verweilen im Vacuum entfernt. Als Lösungsmittel bewährte sich auch

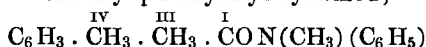
hier das Lignoïn, aus welchem das neue Amid in kleinen, hellgelben Krystallen vom Schmp. 54° gewonnen wurde.

0.3098 g ergaben 0.9075 g Kohlendioxyd und 0.2040 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	80.33	79.91 pCt.
H	7.11	7.32 »

Durch Verseifung des Amids erhielten wir die bei 126° schmelzende *o-p*-Xylylsäure.

Methylphenylxyloylamid,



entsteht wie die vorige Verbindung bei der Verwendung von *o*-Xylol. Man erhält leicht ziemlich grosse, fleischfarbene Krystalle vom Schmp. 78°, welche die erwartete Zusammensetzung zeigen:

0.2026 g Substanz ergaben 0.5943 g Kohlendioxyd und 0.1340 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	80.33	80.02 pCt.
H	7.11	7.35 »

Hr. Prof. Hintze hatte die Güte, uns auch über diesen Körper die kristallographischen Daten zukommen zu lassen:

»Krystallsystem: asymmetrisch.

$$a : b : c = 0.49009 : 1 : 0.55605.$$

Winkel der Axen und der Axenebenen im Oktanten vorn oben rechts:

$$\begin{aligned} \alpha &= 118^\circ 7' 20'' & A &= 111^\circ 33' 50'' \\ \beta &= 109^\circ 44' 40'' & B &= 97^\circ 0' 50'' \\ \gamma &= 58^\circ 33' & C &= 64^\circ 6' 20''. \end{aligned}$$

Beobachtete Formen:

$$\begin{aligned} m &= (110) \infty P'; n = (\bar{1}\bar{1}0) \infty P'; o = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}), P; p = (1\bar{1}\bar{1}) P; \\ & c = (001) 0 P. \end{aligned}$$

$$m : n (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 43^\circ 26'$$

$$m : c (110) : (001) = 68^\circ 11'$$

$$c : n (001) : (\bar{1}\bar{1}0) = 61^\circ 9'$$

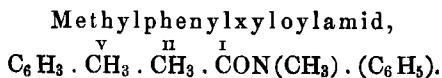
$$o : n (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}0) = 34^\circ 27'$$

$$p : c (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (001) = 58^\circ 47\frac{1}{2}'.$$

Auf der Basis bildet eine optische Auslöschungsrichtung mit der Spur der vorderen *m*-Fläche nach links einen Winkel von 12° 9' für Natriumlicht. «

Durch Verseifung des Amids erhielten wir die bei 166° schmelzende Xylylsäure 1 : 3 : 4 (COOH in 1).





Auch aus dem *p*-Xylol, welches nach früheren Versuchen mit Diphenylharnstoffchlorid nur schwierig zu reagiren scheint, lässt sich durch Einwirkung von Methylphenylharnstoffchlorid ein Methylphenylxyloylamid vom Schmp. 74° darstellen; es wurde aus Aether in rosa-farbenen Blättchen gewonnen.

0.3820 g ergaben 1.1212 g Kohlendioxyd und 0.2466 g Wasser.

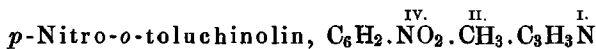
	Berechnet	Gefunden
C	80.33	80.05 pCt.
H	7.11	7.17 »

Bei der Verseifung ergab sich die Xylylsäure 1:2:5 (COOH in 1) vom Schmp. 132°.

**336. Eug. Lellmann und H. Ziemssen:**  
**Ueber einige Derivate des *o*- und *p*-Toluchinolins.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 22. Juni.)



Dieses Chinolinderivat wurde aus Nitro-*o*-toluidin,  $C_6H_3 \cdot \overset{v}{NO_2}$ ,  $\overset{ii}{NH_2} \cdot \overset{i}{CH_3}$ , mittelst der Skraup'schen Reaction dargestellt, indem man ein Gemisch von 10 g dieser Verbindung mit 6 g Nitrobenzol, 30 g Glycerin und 25 g englischer Schwefelsäure bis zum Aufhören der Anfangs energischen Reaction gelinde und dann im Luftbade einige Stunden auf 150—155° erhitzte. Das erkaltete Reaktionsgemisch versetzten wir hierauf mit Wasser, destillirten das unverbrauchte Nitrobenzol im Dampfströme ab und übersättigten den Rückstand mit Soda. Die hierauf fortgesetzte Destillation lieferte nun einen voluminösen Körper in so reichlicher Menge, dass häufig das Kühlrohr verstopft wurde. Die neue Verbindung löste sich sehr wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol und schied sich beim Verdunsten dieser Lösung in schönen, zarten Krystallwarzen vom Schmelzpunkt 129° aus.

0.2625 g lieferten 0.6155 g Kohlendioxyd und 0.1095 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	63.83	63.96 pCt.
H	4.25	4.60 »