

Zu dem Früheren und dem Vorstehenden bemerken wir noch, dass für Herstellung der zum allgemeinen chemischen Gebrauch bestimmten Geräthe ein Glas von der Zusammensetzung, wie es No. 10 unseres Schemas darstellt, nach längerer Erfahrung sich nunmehr als zweckdienlich erwiesen hat. — Sollte indessen für einen ganz speciellen Zweck, so für die Leitung besonders stark das Glas angreifender, wohl auch heisser Dämpfe (z. B. bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl u. s. w.) ein über dieses Maass der Angreifbarkeit hinausgehendes Glas geboten sein, so ist nach Maassgabe obiger Darlegung nur das sogenannte Verbrennungsglas in der von uns bezifferten Zusammensetzung (No. 13 der Zusammenstellung) anzurathen; denn dieses verbindet mit der grossen Strengflüssigkeit, durch seine hohe Silicatisirung wesentlich bedingt, das geringste Maass der Angreifbarkeit durch Wasser und saure Agentien. Die allgemeine Verwendung dieses Glases für chemische Geräthe, insbesondere für vor der Lampe geblasene, ist indessen durch seine schwierige Schmelzbarkeit ausgeschlossen.

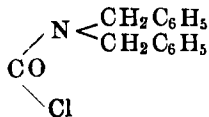
Ueber die Ergebnisse eingeleiteter Versuche bezüglich der Einwirkung von Wasser und Agentien auf Gläser bei höheren Temperaturngraden, bei stärkerem Druck hoffen wir in Kürze berichten zu können.

Berlin, im Mai 1892.

267. H. Hammerich: Ueber die Carbaminsäurechloride der drei isomeren aromatischen Basen: Dibenzylamin, *p*-Ditolylamin und Benzyl-*p*-tolylamin und einige Derivate derselben.

(Eingegangen am 28. Mai 1892.)

Dibenzylharnstoffchlorid,  $C_{13}H_{14}NOCl$ .<sup>1)</sup>



Zur Darstellung desselben wurden 2 Mol. Dibenzylamin in Benzol gelöst und mit der berechneten Menge (1 Mol.) toluolischer Phosgenlösung versetzt. Das ausgeschiedene salzsaure Salz wurde nach un-

<sup>1)</sup> Nähere Angaben über diese Arbeit s. Hammerich, Inaugural-Dissertation, Basel 1891.

gefähr eintägigem Stehen von dem Flüssigen mittels Absaugens getrennt und das Benzol auf dem Wasserbade verdunstet. Es resultirte ein gelblich gefärbtes Oel, welches durch die Analyse als das gewünschte Harnstoffchlorid erkannt wurde:

0.1971 g Substanz gaben 0.1064 g Chlorsilber, entsprechend 0.0263 g Chlor.

	Gefunden	Berechnet
Cl	13.34	13.70 pCt.

Das Dibenzylharnstoffchlorid bildet ein gelbes ölarziges Liquidum, von aromatischem, stechendem Geruche, welches nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann und bei längerem Stehen an der Luft salzsaures Dibenzylamin ausscheidet.

Phenyldibenzylharnstoff,  $C_{21}H_{20}N_2O$ ,

aus Dibenzylharnstoffchlorid und Anilin in alkoholischer Lösung. Krystallisirt in kleinen seidglänzenden Nadeln, Schmelzpunkt 126 bis 128°. Löslich in heissem Alkohol, in Aether (leicht), Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Wasser.

	Gefunden	Berechnet
N	9.14	8.8 pCt.

*p*-Tolyldibenzylharnstoff,  $C_{22}H_{22}N_2O$ ,

aus *p*-Toluidin und Harnstoffchlorid in alkoholischer Lösung, krystallisirt in kleinen prismatischen Nadeln, Schmelzpunkt 168—169°. Löslich in heissem Alkohol und Benzol sowie in Eisessig, aus welchem Lösungsmittel er in quadratischen Säulen krystallisirt. Unlöslich in Aether, Ligroin und Wasser.

	Gefunden	Berechnet
N	8.3	8.5 pCt.

Tribenzylharnstoff,  $C_{22}H_{22}N_2O$ ,

aus Benzylamin, krystallisirt in schönen, grossen, prismatischen Säulen, Schmelzpunkt 119—120°. Löslich in Benzol, Eisessig, Alkohol und Aether.

	Gefunden	Berechnet
N	8.66	8.48 pCt.

Tetrabenzylharnstoff,  $C_{29}H_{28}N_2O$ ,

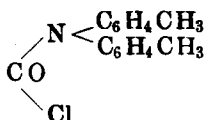
aus Dibenzylamin, krystallisirt in schönen, hexagonalen Säulen. Schmelzpunkt 85°. Leicht löslich in Aether, Benzol, Alkohol und Eisessig.

	Gefunden	Berechnet
N	6.7	6.5 pCt.

Isobutyldibenzylharnstoff,  $C_{19}H_{24}N_2O$ ,

durch directe Einwirkung von Isobutylamin auf das Chlorid, krystallisirt in kleinen prismatischen Nadeln, Schmelzpunkt  $108-109^\circ$ . Leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig und warmem Alkohol.

	Gefunden	Berechnet
N	10.007	9.46 pCt.

*p*-Ditolylharnstoffchlorid  $C_{13}H_{14}NOCl$ .

Als beste Darstellungsweise dieses Harnstoffchlorides erwies sich die folgende:

Man versetzt das in Benzol gelöste *p*-Ditolylamin mit einer entsprechenden Menge concentrirter Natronlauge und fügt eine überschüssige Menge Phosgenlösung hinzu, sodass die durch die Natronlauge aus dem entstehenden salzsauren *p*-Ditolylamin beim Schütteln freigemachte Base immer genügend Phosgen zur Reaction vorfindet.

Es gelingt so, sämmtliches angewandtes *p*-Ditolylamin in Harnstoffchlorid umzuwandeln. Man lässt das Ganze unter häufigem Umschütteln einen Tag lang stehen, trennt die beiden Flüssigkeitsschichten, verdunstet das Benzol und reinigt das zurückgebliebene Harnstoffchlorid durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol.

Das *p*-Ditolylharnstoffchlorid krystallisirt in schönen prismatischen Nadeln und besitzt namentlich in frisch vorbereitetem Zustande, einen aromatischen, stechenden Geruch, Schmelzpunkt  $102-103.5^\circ$ . Sehr leicht löslich in Aether und Benzol, weniger leicht in Eisessig und Ligroin, ziemlich schwer löslich in Alkohol.

	Gefunden	Berechnet
Cl	14.05	C 13.7 pCt.
N	5.7	N 5.4 >

Phenyl-*p*-Ditolylharnstoff,  $C_{21}H_{20}N_2O$ ,

aus Anilin und Harnstoffchlorid in alkoholischer Lösung durch zweistündiges Erhitzen im Einschlussrohr auf  $100^\circ$ . Krystallisirt in schönen, prismatischen Nadeln. Schmelzpunkt  $135-136^\circ$ . Löslich in Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig.

	Gefunden	Berechnet
N	8.97	8.85 pCt.

Tri-*p*-tolylharnstoff,  $C_{22}H_{22}N_2O$ ,

krystallisirt in kleinen prismatischen Nadeln. Schmelzpunkt 188 bis 189°. Löslich in warmem Benzol, Eisessig und Alkohol, unlöslich in Aether, Ligroin und Wasser.

	Gefunden	Berechnet
N	8.5	8.5 pCt.

Benzyl-*p*-Ditolyharnstoff,  $C_{22}H_{22}N_2O$ ,

krystallisirt in schönen zugespitzten Säulen. Schmelzpunkt 136 bis 137°. Löslich in Alkohol, Aether (schwer), Benzol und Eisessig.

	Gefunden	Berechnet
N	8.79	8.86 pCt.

Tetra-*p*-tolylharnstoff,  $C_{29}H_{28}N_2O$ ,

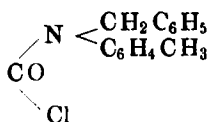
aus *p*-Ditolyamin und Harnstoffchlorid in alkoholischer Lösung durch 4stündiges Erhitzen im Einschlussrohr auf 100°. Krystallisirt in schönen, prismatischen Nadeln. Schmelzpunkt 78—80.5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin.

	Gefunden	Berechnet
N	6.8	6.5 pCt.

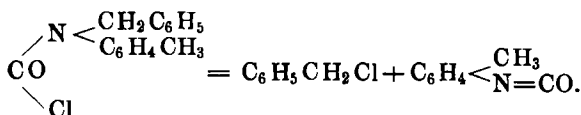
Isobutyl-*p*-Ditolyharnstoff,  $C_{19}H_{24}N_2O$ ,

krystallisirt in prismatischen Säulen. Schmelzpunkt 118—119°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

	Gefunden	Berechnet
N	9.4	9.46 pCt.

Benzyl-*p*-tolylharnstoffchlorid,  $C_{15}H_{14}NOCl$ .

Darstellung der des Dibenzylharnstoffchlorides analog. Es bildet ein dunkelbraun gefärbtes Oel von aromatischem, in frisch vorbereitetem Zustande etwas stechendem Geruche. Bei der Destillation wird es schon unterhalb 100° unter Salzsäureabspaltung zersetzt, indem gleichzeitig Tolycyanat gebildet wird, nach der Gleichung:



	Gefunden	Berechnet
Cl	13.6	13.7 pCt.
N	5.9	5.4 »

Phenylbenzyl-*p*-tolylharnstoff,  $C_{21}H_{20}N_2O$ ,  
krystallisirt dimorph, und zwar in prismatischen Säulen und Blättchen.  
Schmelzpunkt 111—113°. Löslich in Aether, Benzol, Eisessig und  
Alkohol.

	Gefunden	Berechnet
N	9.14	8.85 pCt.

*p*-Ditolyl(2, 4)-Benzylharnstoff,  $C_{22}H_{22}N_2O^1$ ,  
krystallisirt in schönen, glänzenden, prismatischen Nadeln. Schmelz-  
punkt 115°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol, Aether und heissem  
Alkohol.

	Gefunden	Berechnet
N	8.55	8.5 pCt.

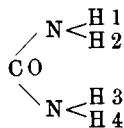
Dibenzyl(1, 4)-*p*-tolylharnstoff,  $C_{22}H_{22}N_2O$ ,  
krystallisirt in abgestumpften quadratischen Säulen. Schmelzpunkt  
83—85°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

	Gefunden	Berechnet
N	8.25	8.48 pCt.

Dibenzyl(1, 3)-Ditolyl(2, 4)harnstoff,  $C_{23}H_{28}N_2O$ ,  
entstand durch Erhitzen der alkoholischen Lösungen von Benzyl-  
*p*-tolylamin und Harnstoffchlorid im Einschlussrohr auf 100°. Das  
nach Verdunsten des Alkohols resultirende Product wurde mit Wasser  
und Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess nach  
dem Verdunsten des Aethers eine Krystallmasse, aus welcher der  
Harnstoff nur äusserst schwierig rein, und zwar nur durch Um-  
krystallisiren aus wenig Ligroïn als ein in kleinen Krystallfragmenten  
krystallisirender Körper zu erhalten war. Schmelzpunkt 91—93°.  
Löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aether.

	Gefunden	Berechnet
N	7.26	6.5 pCt.

<sup>1)</sup> Ich bezeichne die 4 H-Atome der beiden Amido-Gruppen im Harnstoff  
 $\begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ CO \\ \diagdown NH_2 \end{array}$ 
 der Reihe nach mit 1, 2, 3, 4:



Isobutylbenzyl-*p*-tolylharnstoff,  $C_{19}H_{24}N_2O$ ,  
 durch directe Einwirkung von Isobutylamin auf das Chlorid. Der  
 Harnstoff ist äusserst schwierig rein zu erhalten, als einzig brauch-  
 bares Krystallisationsmittel erwies sich das Ligroïn. Schmelzpunkt  $41^{\circ}$ .

	Gefunden	Berechnet
N	9.72	9.46 pCt.

### Einwirkung von Natriumalkoholat auf die drei Harn- stoffchloride.

Durch Einwirkung von Alkoholen auf die Harnstoffchloride gelang es Gattermann zuerst substituirte Urethane zu erhalten. Ich wandte statt des reinen Alkohols Natriumalkoholat an und verfuhr folgendermaassen:

#### a) Dibenzylcarbaminsäureäthylester, $C_{17}H_{19}NO_2$ .

1 Mol. Dibenzylharnstoffchlorid wurden in einer überschüssigen Menge Alkohol gelöst und mit 1 Mol. frisch bereiteten Alkoholats versetzt. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade schied sich quantitativ Kochsalz aus. Nach Entfernung des letzteren wurde das nach Verdunsten des Alkohols zurückgebliebene, auch im Vacuum nicht erstarrende Oel, im luftverdünnten Raume wiederholt fractionirt und so der gewünschte Körper erhalten. Derselbe stellt ein schwach gelblich gefärbtes, ölarziges Liquidum dar, das ohne Zersetzung destillirt werden kann und von den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen wird.

	Gefunden	Berechnet
N	5.8	5.2 pCt.
C	76.07	75.83 »
H	7.42	7.06 »

#### b) *p*-Ditolylcarbaminsäureäthylester.

Darstellung analog, nur wird das nach der Entfernung des ausgeschiedenen Kochsalzes und Verdunstung des Alkohols resultirende Product nicht fractionirt, sondern direct aus Alkohol umkrystallisirt.

Wunderbar gleichmässig ausgebildete, rhombische Blättchen, welche theilweise die Grösse eines Centimeters hatten. Schmelzpunkt  $60-62^{\circ}$ . Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether, Eisessig und siedendem Ligroïn.

	Gefunden	Berechnet
N	5.6	5.2 pCt.
C	76.2	75.8 »
H	7.51	7.06 »

c) Benzyl-*p*-tolyläthylurethan.

Das nach Verjagung des Alkohols und nach der Entfernung des Kochsalzes resultirende Oel, welches im Vacuumexsiccator nicht erstarrte, wurde im luftverdünnten Raume wiederholt fractionirt und eine Zeit lang im Exsiccator getrocknet.

Bräunlich gefärbtes Oel, welches ohne Zersetzung destillirbar ist und von den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen wird.

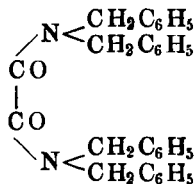
	Gefunden	Berechnet
N	5.8	5.2 pCt.
C	76.61	75.83 ›
H	7.66	7.06 ›

268. H. Hammerich: Ueber das Tetrabenzyl- und Tetra-*p*-tolylloxamid <sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Tetrasubstituirte Oxamide sind bis jetzt noch nicht dargestellt, wenigstens habe ich keine Angaben darüber in der Literatur gefunden. Zu ihrer Darstellung wurde folgendermaassen verfahren:

a) Tetrabenzylloxamid,  $C_{30}H_{28}N_2O_2$ .



5 g (2 Mol.) Dibenzylharnstoffchlorid wurden in einem Kölbchen in wasserfreiem Aether gelöst und 0.46 g (2 Mol.) fein granulirten Natriums hinzugefügt. Der Kolben wurde mit einem sog. »Mohr'schen Ventil« verschlossen und ca. 24 Stunden lang stehen gelassen. Darauf wurde das abgeschiedene Kochsalz abfiltrirt und mit Aether ausgewaschen. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers ein gelbes Oel, welches im Vacuumexsiccator zu einer festen Krystallmasse erstarrte. Aus dieser wurde das gewünschte Oxamid durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol als ein in kleinen

<sup>1)</sup> Nähere Angaben s. Hammerich, Inaugural-Dissertation, Basel 1891.