

Analyse: Ber. für $C_4H_5O_6K$.

Procente: K 20.74.

Gef. 20.44.

Für die optische Probe wurde wieder das Salz in der zehnfachen Menge Normal-Salzsäure gelöst. Die Flüssigkeit war ganz inactiv.

72. Hugo Schiff und A. Ostrogovich: Harnstoffderivate des Paraphenylendiamins.

(Eingegangen am 31. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will).

Lässt man äquimoleculare Mengen von Tolidindichlorhydrat und Natriumacetat in mässig concentrirter wässriger Lösung einige Stunden kochen, dann entsteht als einziges Product Tolidinmonochlorhydrat, aber es bildet sich kein Acetyltolidin.

Anders verhalten sich die Dichlorhydrate der von einem einzigen Benzenkern sich ableitenden Diamine. Das Dichlorhydrat des *p*-Phenylendiamins, in nahezu concentrirter wässriger Lösung mit einem Molekül Natriumacetat 4—5 Stunden gekocht, giebt beim Erkalten der Lösung einen Krystallbrei von salzsaurem Monoacetyl-*p*-phenylendiamin, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NH \cdot C_2H_3O \text{ (1)} \\ NH_2 \cdot HCl \text{ (4)} \end{array} \right.$

Lässt man auf dieses Chlorhydrat in kochender wässriger Lösung ein zweites Molekül Natriumacetat einwirken, dann ist die Art der Einwirkung nicht mehr dieselbe. Es wird hierdurch nur die Salzsäure eliminirt und die freie Acetylbase abgeschieden, aber durchaus keine Diacetylbase gebildet.

Acetylphenylendiamin, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NH_2 \cdot C_2H_3O \\ NH_2 \end{array} \right.$, wird aus obigem Chlorhydrat durch Zusammenreiben mit Natriumcarbonat und wenig Wasser abgeschieden. Durch Kohle entfärbt, krystallisirt die Acetylbase in bei 162° schmelzenden Nadeln; sie ist identisch mit der bei 161° schmelzenden Verbindung, welche Nietzki durch Reduction von *p*-Nitroacetanilid erhalten hatte.

Acetamidophenylurethan, $C_2H_3O \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$.

Versetzt man zwei Moleküle des obigen Acetylphenylendiamins, in wasserfreiem Aether suspendirt, mit einem Molekül Chlorkohlensäureäther und schüttelt öfters um, dann schwillt das Ganze nach einigen Stunden zu einer krystallinischen Masse auf, von welcher man den Aether abdestillirt. Die trockne Masse giebt an Wasser salzsaures Acetylphenylendiamin ab, während der in Wasser fast unlösliche Antheil aus dem genannten Urethan besteht. Aus Alkohol

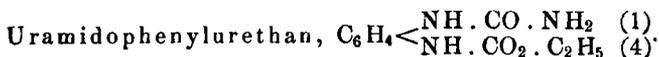
krystallisirt die Verbindung in kleinen harten Prismen, welche, durch Kohle entfärbt, bei 202.5⁰ schmelzen.

Das Urethan löst sich in mässig concentrirter kochender Salzsäure. Lässt man nach einstündigem Kochen erkalten, so geseht die Lösung zu Nadeln von salzsaurem Amidophenylurethan,

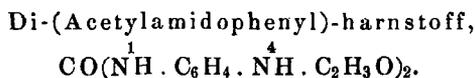


Dieses Chlorhydrat entsteht auch, aber nur in kleiner Menge, wenn Chlorkohlensäureäther direct auf *p*-Phenylendiamin einwirkt. Das Chlorhydrat löst sich leicht in Wasser und in Weingeist; es färbt sich gegen 190⁰ und schmilzt unter Zersetzung bei 242—244⁰.

Das daraus durch concentrirte Lösung von Natriumcarbonat abgeschiedene Amidophenylurethan krystallisirt in langen farblosen, bei 72—73⁰ schmelzenden Nadeln, identisch mit der von Hager und von Bender durch Reduction des entsprechenden Nitrourethans erhaltenen Verbindung.



Salzsaures Amidophenylurethan wird in abgekülter, ziemlich concentrirter wässriger Lösung mit der Lösung des halben Gewichts Kaliumcyanat versetzt. Die Lösung quillt zu einer fast gelatinösen Masse auf, welche nach einiger Zeit zertheilt und mit wenig kaltem Wasser ausgezogen wird, worin sie nur wenig löslich ist. Leicht löst sie sich in Alkohol und giebt bei langsamem Verdunsten desselben farblose Prismen, welche bei 197—198⁰ schmelzen. In Aether ist die Verbindung nicht löslich.



Wird Acetylphenylendiamin mit einer äquivalenten Menge von Harnstoff geschmolzen, dann bleibt der Acetamidantheil der Base unangegriffen und die beiden Amidgruppen des Harnstoffs wirken auf die Amingruppen von 2 Molekülen Base unter Ammoniakentwicklung ein. Die Masse war bei 120⁰ völlig geschmolzen. Es wurde allmählich auf 150⁰ erhitzt, wobei der grösste Theil des Ammoniaks entwich und die Masse anfangs dickflüssig zu werden. Die erkaltete Schmelze wurde mit sehr verdünnter heisser Salzsäure ausgezogen, wobei die Verbindung als farblose krystallinische Substanz hinterblieb. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie fast unlöslich. Im Quecksilberbad schmilzt sie bei 334⁰, corrigirt bei 344⁰.

Verdunstet man die von der Bereitung dieser Verbindung herührende schwach salzsaure Lösung und versetzt sie dann mit Natriumcarbonat, so erfolgt Ausscheidung einer krystallinischen Masse. Frac-

tionirte Krystallisation und Behandlung mit Salzsäure führen zu einem in der Säure löslichen, bei 160° schmelzenden Antheil, welcher aus unangegriffenem Acetylphenylendiamin besteht, während eine in Alkohol weit schwerer lösliche, in verdünnter Salzsäure unlösliche, sich zuerst abscheidende, gegen 350° schmelzende kleinere Menge sich als Acetylamidophenylharnstoff auswies, eine Verbindung, welche viel leichter in folgender Weise erhalten werden kann.

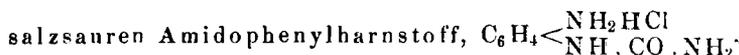
p-Amidophenylharnstoff.

Drei Theile salzsaures Acetylphenylendiamin werden in kalter wässriger Lösung mit der wässrigen Lösung von 2 Theilen Kaliumcyanat versetzt und die gemischte Lösung nach einer Stunde, zuerst in gelinder Wärme, dann in der Luftleere über Schwefelsäure concentrirt. Es krystallisiren dann lange dünne Prismen von:



Die Verbindung ist in Wasser und in Alkohol ziemlich, in Aether oder Benzin nicht löslich. Die durch Thierkohle entfärbte Verbindung schmilzt im Quecksilberbad bei 342°, corrigirt bei 354°.

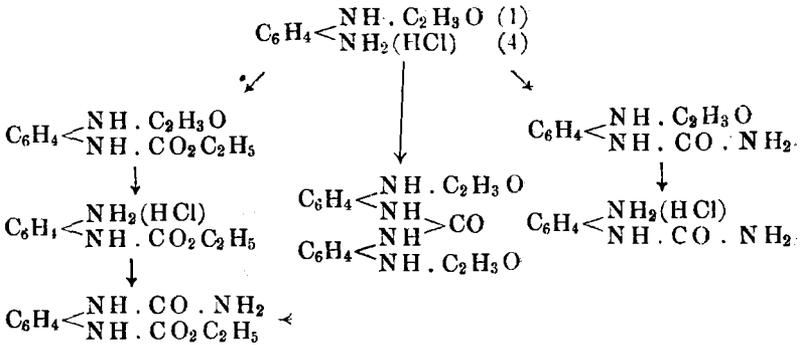
Bei halbständigem Kochen mit Salzsäure wird der Acetyltheil verseift und man erhält



welcher sich beim Erkalten in Blättchen ausscheidet, die sich leicht in Wasser, etwas weniger in Alkohol lösen und sich beim Erhitzen ohne Schmelzung zersetzen. Durch concentrirte Lösung von Natriumcarbonat wird aus dem Chlorhydrat der *p*-Amidophenylharnstoff, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, als stark gefärbte Masse gefällt. Man reinigt ihn zunächst aus kochendem Benzol und krystallisirt ihn dann aus Aether um. Er bildet farblose Blättchen, welche sich an der Luft alsbald wieder färben und bei 129—130° corr. schmelzen. In Wasser und in Alkohol ist diese Verbindung sehr löslich.

Wird Acetylamidophenylharnstoff durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf das neutrale Sulfat des Acetylphenylendiamins dargestellt, dann wird nur ein Theil desselben in diesen Harnstoff übergeführt, während aus der Mutterlauge desselben, bei weiterer Concentration, das Bisulfat der Acetylbase $\text{SO}_4\text{H}_2(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O})$ sich als zuerst gelatinöse Masse ausscheidet. Wird dieselbe in wenig Alkohol gelöst und diese Lösung mit wenig Aether versetzt, dann krystallisirt das Bisulfat in kleinen farblosen Nadeln, welche sich an der Luft alsbald färben und unter Zersetzung gegen 285° schmelzen.

Aus nachstehender Tabelle ergibt sich der Zusammenhang zwischen den in vorstehender Notiz kurz beschriebenen Verbindungen:



Florenz. Universitätslaboratorium.

73. Woldemar Feldt: Ueber Verbindungen des Hydroxylamins mit einigen Metallsalzen.

(Eingegangen am 1. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Von Metallsalzadditionsproducten des Hydroxylamins sind ausser einer von Lossen und Alexander¹⁾ beschriebenen Platinverbindung: der Zusammensetzung $\text{PtCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3\text{O}$ nur einige durch Crismer²⁾

hergestellte Körper der allgemeinen Formel $\text{RCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3\text{O}$ bekannt, in welcher letzterer R Zink, Cadmium oder Baryum sein kann. Dieselben wurden erhalten durch Einwirkung der Metalle oder Metallcarbonate auf Hydroxylaminchlorid oder auch durch Behandeln der Metallchloride mit freiem Hydroxylamin. Entsprechende Verbindungen mit Kobalt zu gewinnen gelang Crismer nicht, es bildeten sich lediglich Gemenge³⁾. — In Anbetracht nun der gerade bei Kobalt hervortretenden Neigung, mit Ammoniak zahlreiche scharf unterschiedene Reihen von Additionsproducten zu liefern, erschienen weitere Versuche in dieser Richtung wünschenswerth, insbesondere war es von Interesse festzustellen, ob sich mit Hydroxylamin auch Verbindungen erhalten lassen, die den höher oxydirten Kobaltammoniak, den »Kobaltisalszen« entsprechen. In der That ist dies möglich.

¹⁾ Ann. d. Chem. 160, 242; 246, 239.

²⁾ Bull. soc. chim. [3], 3, 114.

³⁾ Nach Beendigung der oben beschriebenen, im vorigen Sommer abgeschlossenen Versuche haben Goldschmidt und Syngros (Ztschr. anorgan. Chem. 5, 129, 1893) noch ähnliche Körper, und zwar, $\text{ZnCO}_3 \cdot 2 \text{NH}_3\text{O}$; $4 \text{MnCO}_3 \cdot 3 \text{NH}_3\text{O} + 2 \text{aq}$ und zwei basische Nickelverbindungen isoliren können.