

β -Naphtol wurde das Abel'sche Product zur Amidoverbindung reducirt und Letztere zum Chinon oxydirt.

4.5 g Nitrosokörper wurden mit 31 g Normalnatronlauge und der genügenden Wassermenge heiss gelöst. Die klare Lösung wurde in ein heisses Lösungsgemisch von 15 g Zinnchlorür und 60 g Salzsäure von 24.7 pCt. HCl eingerührt. Die filtrirte, klare, farblose Lösung schied nach einiger Zeit farblose Krystalle des Salzes der Amidoverbindung ab. Zur Entfernung des Zinns wurde die kochende Lösung der Letzteren mit wässriger schwefliger Säure versetzt und vom ausgeschiedenen Zinnoxidul abfiltrirt.

3 g des salzsauren Amidokörpers wurden in einem kalten Gemisch von 10 ccm Wasser und 3 ccm concentrirter Schwefelsäure aufgeschlämmt und in eine durch eingeworfene Eisstücke auf 0–5° gehaltene Lösung von 1.5 g Kaliumbichromat in 30 ccm Wasser eingerührt. Das Chinon schied sich sofort in gelben Kryställchen ab und wurde nach dem Trocknen im Exsiccator und Umkrystallisiren aus Benzol in hellorangen Blättchen erhalten, welche beim gleichzeitigen Erhitzen mit von uns dargestelltem reinem β -Naphtochinon sich bei 118° schwärzten und bei 120° schmolzen. Das Hydroproduct zeigte den Schmp. 59.5–60° des β -Naphtohydrochinons.

0.2817 g Sbst.: 0.7825 g CO₂, 0.1026 g H₂O.

Methylendinaaphtochinon, C₂₁H₁₂O₄. Ber. C 76.82, H 3.68.

β -Naphtochinon, C₁₀H₆O₂. Ber. » 75.94, » 3.79.

Gef. » 75.76, » 4.08.

Sowohl das aus dem Abel'schen Chinonkörper als das aus β -Naphtochinon gewonnene Amido- β -naphtochinon schmolz bei 240–241°.

Das Dibenzol-azo- β -dinaphtolmethan und das Dinitroso- β -dinaphtolmethan sind daher aus der chemischen Literatur zu streichen.

181. Julius Stieglitz und ph H. Mc Kee:

Ueber die Sauerstoffäther der Harnstoffe: Methylisoharnstoff.

[Vorläufige Mitth. aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 16. März.)

In Fortsetzung unserer Versuche über die Umwandlung von Cyanamiden in Alkylisoharnstoffe (vergl. diese Berichte 32, 1494), haben wir gefunden, dass die Cyanamide der secundären aromatischen Basen, z. B. Methylphenylcyanamid, ebenso leicht als Phenylcyanamid, wengleich auf anderem Wege, durch Anlagerung von Alkoholen in die entsprechenden Isoharnstoffäther übergeführt werden können.

Schliesslich ist es uns nun auch gelungen, aus Cyanamid selber Methylisoharnstoff, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{OCH}_3) : \text{NH}$, darzustellen, als den ersten Vertreter der so lange fehlenden Sauerstoffäther des Harnstoffs.

Methylphenylcyanamid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$.

Das zu unseren Versuchen nöthige Methylphenylcyanamid¹⁾ haben wir aus dem entsprechenden Thioharnstoff mittels alkalischer Bleilösung dargestellt. Seitdem hat Wallach²⁾ die Verbindung, die er aus Methylanilin und Bromcyan bereitet hat, beschrieben. Es genügt daher zu erwähnen, dass wir den durch Destillation mit Wasserdampf gereinigten Körper in der Form schöner, farbloser Platten erhalten haben, vom Schmp. 30.5° Wallach giebt den Schmp. zu 28° an.

0.2045 g Subst.: 0.5443 g CO_2 , 0.1150 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2$. Ber. C 72.64, H 6.11.

Gef. » 72.59, » 6.30.

In unserer ersten Mittheilung (S. 1495) ist hervorgehoben worden, dass Phenylcyanamid sich bei der Anlagerung von Alkohol durchaus verschieden von den wahren Carbodiimiden, wie $\text{C}(:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, verhält. Während Letztere am glattesten und schnellsten durch Natriumalkoholat in Isoharnstoffäther übergeführt wurden³⁾, blieb diese Methode erfolglos beim Phenylcyanamid, welebes dagegen, fast wie ein wahres Nitril, durch einen grossen Ueberschuss von Alkohol und wenig trockner Chlorwasserstoffsäure in zwei Tagen quantitativ in Aethylisophenylharnstoff verwandelt wird. Die Hoffnung wurde ausgesprochen, in diesem charakteristischen Unterschied zwischen Phenylcyanamid und den unzweifelhaften Carbodiimiden, durch den weiteren Vergleich mit einem unzweifelhaften Amidonitril, wie $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$, einen Beitrag zu bringen zur Feststellung der Constitution von Phenylcyanamid als $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CN}$ gegenüber $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C} : \text{NH}$.

Der Versuch zeigte jedoch, dass die Alkylphenylcyanamide, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NR} \cdot \text{CN}$, bei der Behandlung mit trockner Chlorwasserstoffsäure und Alkohol, Letzteren viel langsamer aufnehmen als Phenylcyanamid. Da sie sich nicht polymerisiren, gelingt die vollkommene Umwandlung in Isoharnstoffäther zwar schliesslich, aber erst nach Verlauf von etwa vierzehn Tagen in Vergleich mit zwei Tagen für die quantitative Umsetzung des Phenylcyanamids. Ueberraschender Weise wurden aber die Alkylphenylcyanamide, ähnlich den Carbodiimiden, bedeutend schneller als in saurer Lösung durch Natriumalkoholat (in ein bis zwei Tagen) in Isoharnstoffäther übergeführt. Die Reaction ist keine so heftige wie bei den Carbodiimiden⁴⁾, aber sie verläuft quantitativ.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1495.

²⁾ Diese Berichte 32, 1872.

³⁾ Stieglitz, diese Berichte 28, 573.

⁴⁾ Stieglitz, loc. cit.

Es wurde also das interessante Ergebniss erhalten, dass Phenylcyanamid weder wie ein echtes Carbodiimid, noch wie die echten Amidonitrile sich bei dieser Reaction verhält. Die Bedingungen für die schnelle Aufnahme von Alkohol scheinen daher weniger von der Constitution abzuhängen, als von den Eigenschaften der Cyanamide: es kann vorläufig als Regel gelten, dass die Cyanamide, welche leicht mit Basen Salze bilden, am besten unter dem Einfluss von Säuren Alkohol aufnehmen. Die Cyanamide, welche mehr basischen Charakters sind, werden eher durch Natriumalkoholat in Isoharnstoffäther verwandelt.

as.-Aethyl-*iso*-phenylmethylharnstoff (Iminophenylmethylcarbaminsäureäthylester), $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C(OC_2H_5) : NH$.

Die Darstellung gelingt am besten wie folgt: 13.2 g Methylphenylcyanamid (1 Mol.), in 50 g absolutem Aethylalkohol gelöst, wurden langsam unter Kühlung in eine Lösung von Natriumäthylat [aus 2g Natrium (1.1 Atom-Gew.), und 32g Alkohol] eingetragen. Nach zwei Tagen wurde Kohlensäure eingeleitet und die Mischung mit 500 ccm Wasser versetzt. Der ausgeschiedene Harnstoffäther wurde in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit wenig Wasser gewaschen und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, und der Aether abdestillirt. Das zurückbleibende Oel wurde der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen; bei der zweiten Destillation wurde der Siedepunkt zu 137° bei 21 mm Druck bestimmt. Die Ausbeute betrug 90 pCt. der berechneten.

0.4004 g Sbst.: 56.1 ccm N (22.5°, 745.6 mm).

$C_{10}H_{14}N_2O$. Ber. N 15.76. Gef. N 15.61.

Platinchlorwasserstoffsäure, in alkoholischer Lösung, fällt aus der ätherischen Lösung des Harnstoffäthers ein bräunlich-gelbes Salz, welches bei 160° unter Zersetzung schmolz.

0.4288 g Sbst.: 0.1097 g Pt.

$(C_{10}H_{14}N_2O)_2 H_2PtCl_6$. Ber. Pt 25.43. Gef. Pt 25.58.

Der Harnstoffäther giebt bei der Behandlung mit trockner Chlorwasserstoffsäure¹⁾ bei 54° Aethylchlorid in grossen Mengen und *as.*-Methylphenylharnstoff (Schmp. 81°, nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin; unverändert durch beigemengten Methylphenylharnstoff): $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C(OC_2H_5) : NH + HCl \rightarrow C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2 + C_2H_5 \cdot Cl$.

as.-Methyl-*iso*-phenyläthylharnstoff (Imino-phenyläthylcarbaminsäuremethylester), $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot C(:NH) \cdot OCH_3$.

Der mit der eben beschriebenen Verbindung isomere Harnstoffäther wurde aus Phenyläthylcyanamid²⁾ (14.6 g, 1 Mol.), Methyl-

¹⁾ Diese Berichte 27, 927 und 32, 1496.

²⁾ Aus dem Thioharnstoff, Sdp. 153° unter 19 mm Druck.

alkohol (40 g) und Natriummethylat (aus 2.6 g Natrium, 1.1 Mol.) durch anderthalbtägiges Stehen erhalten. Er bildet ein Oel, welches auch bei -18° nicht fest wurde¹⁾, und siedet bei 126° bei 15 mm Druck.

0.1604 g Sbst.: 22.5 ccm N (15.5° , 747.8 mm).

\cdot $C_{10}H_{14}N_2O$. Ber. N 15.76. Gef. N 16.18.

Methylisoharnstoff (Imino-Carbaminsäuremethylester²⁾,
 $NH_2 \cdot C(OCH_3) : NH$.

Die mit den aromatischen Cyanamiden und Carbodiimiden ausgeführten Untersuchungen haben, zum Theil, auch den Zweck gehabt, so weit die Bildungsweisen und die Umsetzungen der Harnstoffäther aufzuklären, dass die Aufgabe, der Darstellung von Sauerstoffäthern des Harnstoffs selber, z. B. aus Cyanamid, mit Sicherheit zur Lösung gebracht werden musste. Dementsprechend ist es uns auch gelungen, einen sehr einfachen Weg zur Darstellung dieser interessanten Verbindungen aufzufinden. Es war unschwer, nachzuweisen, dass Methyl-, bzw. Aethyl-Isoharnstoff gebildet werden bei der Behandlung von Cyanamid mit dem absoluten Alkohol und Chlorwasserstoffsäure oder auch mit dem Natriumalkoholat: die beim Verdunsten des überschüssigen Alkohols im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure und Aetzkali verbleibenden Rückstände gaben reichlich Alkylchlorid und Harnstoff bei der für Alkylisoharnstoffe charakteristischen Probe durch Erhitzen im trocknen Chlorwasserstoffstrom. Die Hauptschwierigkeit lag in der Reindarstellung der Harnstoffäther oder ihrer Salze. Diese wurde auf zwei ähnlichen Wegen erreicht, einerseits unter Anwendung von Silbercyanamid, andererseits durch den Gebrauch von Cyanamid selbst (siehe unten).

64 g (1 Mol.) gut getrocknetes Silbercyanamid, Ag_2N_2C , dargestellt nach der Methode von Walther³⁾, wurden mit 112 g (14 Mol.) wasserfreiem Methylalkohol bedeckt und in die durch Eis gekühlte Mischung 37.5 g (4 Mol.) trockne Chlorwasserstoffsäure geleitet. Nach zehntägigem Stehen wurde die vom Silberchlorid getrennte Lösung im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkali eingedunstet: nach starkem Einengen, wobei sich eine geringe Kruste unreiner Salze gebildet hatte, wurden fast reine, gut ausgebildete, vierseitige Prismen in grosser Menge ausgeschieden. Ein Theil dieser Prismen, welche aus dem gesuchten Methylisoharnstoffhydrochlorid bestehen, wurde ausgelesen, mit Alkohol gewaschen und dann, in Alkohol gelöst, mit einem geringen Ueberschuss alkoholischer Platinchlorwasserstoffsäure-

¹⁾ Methyl-iso-phenylharnstoff, $C_6H_5.NH.C(:NH).OCH_3$, krystallisirt prachtvoll und schmilzt bei 46.5° . Er wurde aus Phenylcyanamid, Methylalkohol und Salzsäure dargestellt.

²⁾ Oder Amidoformimidomethylester, bzw. Methoxyformamidin.

³⁾ Journ. für prakt. Chemie (2) 54, 510.

lösung versetzt. Zu der auf 5° abgekühlten Lösung wurde absoluter Aether gesetzt. Der erhaltene Niederschlag wurde mit Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkali getrocknet.

0.1917 g Sbst.: 0.0668 g Pt. — 0.2026 g Sbst.: 17.6 ccm N (12°, 754 mm).

$(\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{OCH}_3) : \text{NH})_2 \text{H}_2 \text{PtCl}_6$. Ber. Pt 34.92, N 10.07.

Gef. » 34.85, » 10.20.

Methylisoharnstoffchlorplatinat bildet feine, lange Nadeln von blass orange gelber Farbe und schmilzt bei 178° unter Zersetzung. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol.

Methylisoharnstoffhydrochlorid, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{OCH}_3) : \text{NH}$, HCl, wurde rein erhalten durch Waschen der oben erwähnten Prismen mit absolutem Alkohol und Trocknen der zerriebenen Krystalle über Schwefelsäure und Aetzkali (drei Tage) zur Entfernung der letzten Spuren überschüssiger Säure (Analyse I). Aus der Mutterlauge schieden sich beim Einengen im Vacuum prächtige Prismen ab, die ebenfalls reines Hydrochlorid lieferten (II). Schliesslich ist das Salz auch erhalten worden aus einer Lösung von Cyanamid (1 Mol.) und trockner Chlorwasserstoffsäure (2½ Mol.) in einem sehr grossen Ueberschuss Methylalkohol (25 Mol.), die 7—14 Tage stehen gelassen worden war. Die im Vacuum zur Trockne gebrachte Lösung lieferte ein fast reines Salz. Es wurde in wenig absolutem Alkohol bei 55° gelöst und durch Abkühlen auf —10° rein erhalten (III und IV

0.1107 g Sbst.: 10.05 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃. — 0.1149 g Sbst.: 10.41 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃. — 0.1001 g Sbst.: 9.03 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃. — 0.785 g Sbst.: 18.2 ccm N (25°, 748.5 mm).

$\text{C}_2 \text{H}_6 \text{N}_2 \text{O}, \text{HCl}$. Ber. Cl 32.05, N 25.89.

Gef. » 32.18, 32.12, 31.98, » 25.62.

Es ist bemerkenswerth, dass das Chlorid und Chlorplatinat die Salze einer einsäurigen Base sind, wie es der Fall auch gewesen ist bei allen bis jetzt untersuchten Isoharnstoffäthern¹⁾. Das reine Chlorid giebt mit Wasser eine vollkommen neutrale Lösung. Es sind Anzeichen gefunden worden, dass Methylisoharnstoff auch ein unbeständiges Dichlorid bildet (Chlorid I gab nach kurzem Verweilen im Exsiccator 34.74 pCt. Cl, statt 32.05 pCt., berechnet für Monochlorid, und löst sich dann in Wasser mit stark saurer Reaction).

Methylisoharnstoffchlorid bildet lange, schmale Prismen und löst sich sehr leicht in Wasser oder Alkohol. Es schmilzt unter Abgabe von Methylchlorid bei 130°. Die Constitution der Verbindung als chlorwasserstoffsäures Salz des Methylisoharnstoffs, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{OCH}_3$, ergibt sich aus der Darstellungsweise:



¹⁾ Vgl. Stieglitz, Amer. chem. Journ. 21, 101; diese Berichte 32, 1496.

Sie wird bestätigt durch das Verhalten beim Erhitzen in einem Strom trockener Chlorwasserstoffsäure: bei 130° wurde fast die theoretische Menge Methylchlorid über Kalilauge aufgefangen. Bei vorsichtigerem Erhitzen wurde aus dem Rückstand Harnstoffnitrat in guter Ausbeute erhalten (Schmp. 161°, unverändert durch zugesetztes Harnstoffnitrat). Die Zersetzung findet also der Voraussetzung entsprechend¹⁾ statt nach:



Das Chlorid giebt, mit Silberoxyd und Wasser behandelt, eine sehr stark alkalische Lösung der freien Base. Mit der Darstellung dieser Base und der näheren Untersuchung der Eigenschaften der neuen Verbindungsreihe sind wir beschäftigt. Es wird deren Bereitung auch noch auf anderem Wege versucht werden, z. B. aus Silberharnstoff und aus Harnstoff-Silbernitrat¹⁾, welches vermuthlich Silber-isoharnstoffnitrat, $\text{NH} : \text{C}(\text{OAg}) \cdot \text{NH}_2$, HNO_3 , darstellt. Die weitere Untersuchung der Isoharnstoffäther wird vorbehalten. Eine ausführliche Beschreibung der erhaltenen Resultate wird in »The American Chemical Journal« erscheinen.

Chicago, den 22. Februar 1900.

¹⁾ Diese Berichte 27, 927 und 32, 1496.