

Silberoxydul, bezw. colloïdalem Silber zu deuten schien ¹⁾. Bei mehrfacher Wiederholung des Versuches blieb aber die Farben-Erscheinung stets aus.

Ein besserer Erfolg könnte vielleicht durch Anwendung ganz grosser Mengen Palladiumhydrür erzielt werden.

Genf, Privatlaboratorium.

244. Julius Stieglitz und R. H. McKee: Ueber Methylisoharnstoff.

[Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]
(Eingegangen am 14. Mai.)

Nach der Bereitung einer grösseren Menge des chlorwasserstoffsauren Salzes des Methylisoharnstoffs (vergl. unsere erste Mittheilung, diese Berichte 33, 807), ist die Isolirung des freien Methylisoharnstoffs uns alsbald gelungen.

Zu dem früheren Bericht über die Bildung des Salzes möge hinzugefügt werden, dass wir zur Darstellung des Salzes in grösseren Quantitäten das Cyanamid und nicht dessen Silbersalz verwenden. Die Zeit zur vollständigen Umwandlung des Cyanamids in den Harnstoffäther lässt sich sehr abkürzen durch die Anwendung von weniger Chlorwasserstoffsäure. Beispielsweise wurden 10.5 g wasserfreies Cyanamid (1 Mol.) in 200 g Methylalkohol (25 Mol.) gelöst und 8.7 g trockne Chlorwasserstoffsäure (1.08 Mol.) eingeleitet. Nach zweitägigem Stehen liess sich kein Cyanamid in der Lösung mehr nachweisen. Die Hauptmenge des Alkohols wurde bei niederem Druck durch Erwärmen auf 40° abdestillirt und das Gemenge dann im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkali zur Trockne gebracht. Die Ausbeute an Methylisoharnstoffchlorhydrat war fast quantitativ.

Methylisoharnstoff, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{OCH}_3) : \text{NH}$.

3.2 g Methylisoharnstoffchlorhydrat wurden in einem Kölbchen mit $\frac{1}{2}$ ccm Wasser und etwa 20 ccm alkoholfreiem Aether gemischt und auf -10° abgekühlt. In die Mischung wurde gepulvertes Aetzkali in kleinen Mengen, aber im Ganzen in grossem Ueberschuss (etwa 20 Aeq.-Gew.) eingetragen. Die ätherische Lösung wurde abgegossen und der Kolbeninhalt noch zwei bis drei Mal mit Aether ausgezogen.

¹⁾ Mit Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur gesättigtes Wasser wirkt auf ammoniakalisches Silberoxyd nicht ein.

Die vereinigten Auszüge wurden kurze Zeit mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und dann durch Destillation vom grössten Theil des Aethers befreit. Die so erhaltene concentrirte Aetherlösung gab, auf -15° abgekühlt und durch Kratzen mit einem Glasstab zur Krystallisation gebracht, eine fast quantitative Ausbeute an freiem Methylisoharnstoff. Die Base wurde bei Winterkälte abfiltrirt und möglichst schnell auf Thontellern in den Exsiccator über Schwefelsäure und Aetzkali gebracht. Hat man reines Hydrochlorid angewendet, so ist der erhaltene Methylisoharnstoff bereits rein. Ist nicht ganz reines Salz zur Verwendung gekommen, so lässt sich die freie Base durch Destillation unter vermindertem Druck leicht rein erhalten. In einem Anschütz'schen Destillirkolben erhitzt, destillirte der Harnstoffäther bei 9 mm Druck bei 82° ohne Zersetzung und erstarrte sofort in der in Eiswasser liegenden Vorlage.

0.2430 g Subst.: 0.2875 g CO_2 , 0.1793 g H_2O .

$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 32.37, H 8.17.

Gef. » 32.27, » 8.28.

Methylisoharnstoff bildet eine weisse, krystallisirte, halbdurchscheinende Masse und schmilzt bei $44-45^{\circ}$. Der Siedepunkt wurde bei 82° unter 9 mm Druck und bei 83° unter 11 mm Druck bestimmt. Der Isoharnstoff ist eine sehr starke Base, welche begierig Wasser und Kohlensäure aus der Luft anzieht und ein Molekül Säure zur Neutralisation verlangt (S. 811 der ersten Mittheilung). Unter Anwendung von Methylorange wurden folgende maassanalytische Resultate für die destillirte Base erhalten:

0.1410 g Subst. brauchten 18.865 ccm $\frac{n}{10}$ -Salzsäure. Ber. 19.02.

0.1488 » » » 19.94 » » » 20.07.

0.0996 » » ¹⁾ » 13.36 » » » 13.43.

Der freie Aethylisoharnstoff, $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{OC}_2\text{H}_5$, (Schmp.²⁾ 42° , Sdp. $95-96^{\circ}$, 15 mm Druck) und seine Salze sowie verschiedene Derivate und Reactionen der beiden Harnstoffäther sind bereits untersucht worden. An diesem Ort begnügen wir uns damit, noch hinzu-

¹⁾ Um die Aufnahme von Wasser und Kohlensäure möglichst zu vermeiden, wurde diesmal die Base, in einer abgewogenen Menge Säure gelöst, zur Wägung gebracht.

²⁾ Die Harnstoffäther können als Aminourethane betrachtet werden, und in der That zeigt die folgende Tabelle entsprechende Unterschiede zwischen den Methyl- und Aethyl-Derivaten beider Reihen:

Methylurethan, $\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{OCH}_3$, Schmp. 52° , Sdp. 177° .

Aethylurethan, $\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$, Schmp. $49-50^{\circ}$, Sdp. 180° (Würtz), 184° (Clöetz).

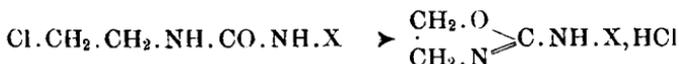
Methylisoharnstoff, $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\cdot\text{OCH}_3$, Schmp. $44-45^{\circ}$, Sdp. 83° (11 mm).

Aethylisoharnstoff, $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$, Schmp. 42° , Sdp. 89° (10.5 mm); $95-96^{\circ}$ (15 mm).

zufügen, dass Methylisoharnstoff ganz entsprechend unseren Erwartungen auch beim Erhitzen mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure (wenig mehr als 1 Mol.-Gew.) im Einschlussrohr auf 100° reichlich Methylchlorid liefert, sich also nach der Gleichung



zersetzt¹⁾. Nach 3 $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen wurde Methylchlorid in Menge erhalten, ein Theil der Base blieb aber noch unzersetzt, und nach weiterem dreistündigem Erhitzen wurde Methylchlorid wieder in ansehnlicher Menge erhalten. Diese für die Isoharnstoffe so charakteristische Zersetzung mit wässriger Salzsäure wird deshalb erwähnt, weil sie eine sehr einfache Erklärung giebt für Beobachtungen, welche Gabriel²⁾ und neuerdings Menne³⁾ gemacht haben, bei der Darstellung von Ringpseudoharnstoffen nach Gabriel's interessanter Methode, durch Erhitzen von Allylharnstoffen mit Salzsäure im Einschlussrohr. Hr. Menne sagt, »bemerkenwerth ist, dass hierbei der intermediäre, halogenisirte Harnstoff in fast allen Fällen isolirt werden konnte«. Die Reaction



ist nach dem eben besprochenen Verhalten der Isoharnstoffe voraussichtlich eine umkehrbare Reaction und dieses trägt zur Isolirung des chlorirten Harnstoffs bei.

In Anschluss an die Besprechung dieser Zersetzung der Isoharnstoffe durch Erhitzen mit Säuren, unter Alkylierung der Letzteren, möge erwähnt sein, dass solche Harnstoffäther jedenfalls als unbeachtete Zwischenproducte bei manchen in der Literatur beschriebenen Reactionen gebildet worden sein müssen: beispielsweise bei der Aethylierung von Salicylsäure durch Erhitzen mit Alkohol und Cyanamid⁴⁾.

Die Untersuchungen über die Isoharnstoffe, ihre Bildungsweisen und ihr Verhalten, werden fortgesetzt.

Chicago, den 1. April 1900.

¹⁾ Vergl. Stieglitz, Ann. Chem. Journ. 21, 105.

²⁾ Diese Berichte 28, 2937.

³⁾ Diese Berichte 33, 658.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. 21, 138.