

$C_6H_6O_2$ . Ber. C 65.45, H 5.45.

Gef. » 65.40, » 5.68.

Das Oxim bildet schöne, farblose, regelmässige Prismen vom Schmp. 104°. (Sandelin giebt 92° an.)

$C_6H_7O_2N$ . Ber. C 57.60, H 5.60, N 11.20.

Gef. » 57.75, » 5.79, » 11.49.

Die Acetylverbindung des Oxims bildet schöne, farblose, in Aether leicht lösliche Nadeln. Schmp. 96°.

$C_8H_9O_3N$ . Ber. C 57.48, H 5.38, N 8.38.

Gef. » 57.67, » 5.55, » 8.40.

Die Benzoylverbindung des Oxims wird leicht durch Benzoylchlorid in wasserfreier Pyridinlösung dargestellt. Farblose Krystalle; Schmp. 97—98°.

$C_{13}H_{11}O_3N$ . Ber. C 68.12, H 4.80, N 6.11.

Gef. » 67.93, » 4.87, » 5.90.

Das Semicarbazon bildet strohgelbe Nadeln, welche bei 148° schmelzen; wenig löslich in Alkohol.

$C_7H_9O_2N_3$ . Ber. C 50.80, H 5.39, N 25.15.

Gef. » 49.90, » 5.90, » 24.80.

Institut chimique de Nancy.

### 166. F. D. Chattaway und K. J. P. Orton: Die Chloramino-Derivate des symmetrischen Diphenylharnstoffes und deren Umwandlungen.

(Eingegangen am 20. März 1901.)

In unserer ersten Veröffentlichung über substituierte Stickstoff-Chloride und -Bromide haben wir festgestellt, dass sehr zahlreiche Substanzen, welche Wasserstoff an Stickstoff gebunden enthalten, derartige Stickstoff-Halogenide liefern. In verschiedenen späteren Mittheilungen beschrieben wir Stickstoff-Chloride und -Bromide, welche aus Aniliden und Toluididen, sowie aus Diacetylphenylendiaminen gewonnen wurden.

Mit der vorliegenden Abhandlung beginnen wir die Untersuchung der Chloraminoderivate einer anderen Gruppe von Verbindungen, nämlich der symmetrisch disubstituirten Harnstoffe.

Behandelt man den *symm.*-Diphenylharnstoff mit unterchloriger Säure, so wird der Imin-Wasserstoff durch Chlor ersetzt und *symm.*-Dichloramino-Diphenylharnstoff gebildet. Diese Substanz lagert sich beim Erwärmen mit Eisessig um, wobei vorwiegend Di-*p*-chlorphenylharnstoff entsteht, welcher weiterhin in ein Dichloraminoderivat über-



Substanz ist mässig löslich in Chloroform und Eisessig, wenig löslich in Petroläther. Sie wurde analysirt, indem eine abgewogene Menge derselben, in Chloroform gelöst, mit angesäuerter Jodkaliumlösung geschüttelt und das in Freiheit gesetzte Jod mit Thiosulfatlösung bestimmt wurde.

0.2642 g Sbst.: 37.2 ccm  $n_{10}$ -Jodlösung.

$C_{13}H_{10}ON_2Cl_2$ . Ber. Cl (am Stickstoff) 25.22. Gef. Cl 24.96.

Wird der *symm.*-Dichloraminodiphenyl-harnstoff in warmem Eisessig gelöst, so erleidet er keine Veränderung, sondern krystallisiert beim Abkühlen in reinem Zustande wieder aus. Wird die Lösung jedoch auf dem Wasserbade erwärmt, so nimmt sie eine dunklere Färbung an, und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung tritt Umlagerung ein. Aus dem Umwandlungsproduct kann der *symm.*-Di-*p*-chlorphenyl-harnstoff leicht isolirt werden. Aller Wahrscheinlichkeit nach, entstehen gleichzeitig auch kleine Mengen von Di-ortho- und Para-ortho-Dichlorphenylharnstoff, denn bei der Hydrolyse des Productes erhält man etwas o-Chloranilin. Da aber die Umlagerung immer von der Zersetzung eines erheblichen Theiles des Materials begleitet ist, so konnten diese Verbindungen nicht in genügend reinem Zustande isolirt werden.

*symm.*-Di-*p*-chlorphenylharnstoff,  $CO(NH.C_6H_4.Cl)_2$ .

Diese Substanz wurde zuerst von Beilstein und Kurbatow (Ann. d. Chem. 176, 46 [1875]) erhalten, und zwar durch Zufügen von Jod zu einer siedenden alkoholischen Lösung von Di-*p*-chlorphenyl-thioharnstoff. Sie kann leicht aus dem Umlagerungsproduct des Dichloraminodiphenylharnstoffes gewonnen werden, indem man Letzteres aus Eisessig, in welchem es nur sehr wenig löslich ist, umkrystallisiert. Am bequemsten stellt man den *symm.*-Di-*p*-chlorphenylharnstoff jedoch durch mehrstündiges Erhitzen von Harnstoff mit *p*-Chloranilin in offenen Gefässen auf 180–185° dar. Hierbei entweicht Ammoniak in reichlicher Menge, und schliesslich wird die Masse fest. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man die reine Verbindung in einer Ausbeute von 60–70 pCt. vom Gewicht des in Arbeit genommenen *p*-Chloranilins. Sie löst sich sehr wenig in siedendem Eisessig oder Alkohol und scheidet sich aus beiden Solventien in sehr langen, abgeflachten, farblosen Prismen aus. In einem zugeschmolzenen Röhrchen rasch erhitzt, schmilzt das Präparat bei ungefähr 310° unter Zersetzung.

0.1481 g Sbst.: 0.1513 g AgCl.

$C_{13}H_{10}ON_2Cl_2$ . Ber. Cl 25.22. Gef. Cl 25.26.

Durch mehrstündiges Erhitzen mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak auf 140–145° entsteht *p*-Chloranilin.

Monochloramino-*symm.*-di-*p*-chlorphenyl-harnstoff,  
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ .

Wird *symm.*-Di-*p*-chlorphenyl-harnstoff in Alkohol suspendirt und unter Kühlung durch eine Kältemischung mit einem Gemenge von Chlorkalk und Kaliumbicarbonat behandelt, so scheint die in der Ueberschrift genannte Verbindung das alleinige Product der Reaction zu sein. Man erhält es auch, allerdings mit dem Dichloraminoderivat verunreinigt, wenn man *symm.*-Di-*p*-chlorphenyl-harnstoff in Eisessig anschlämmt und unter Kühlung mit Chlorkalk behandelt. Durch Verdünnen der Mischung mit Wasser, Filtriren und Ausziehen des Rückstandes mit Chloroform erhält man eine Lösung, aus welcher sich beim Eindunsten ein weisser, krystallinischer Körper abscheidet. Derselbe löst sich leicht in Chloroform und krystallisirt beim Zufügen von niedrigsiedendem Petroläther fast momentan in farblosen Nadeln aus. Beim Stehenlassen setzt die Mutterlauge das Dichlordiaminoderivat ab.

Der Monochloramino-di-*p*-chlorphenyl-harnstoff kommt aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther in Büscheln farbloser Nadeln oder langgestreckter, dünner Platten heraus. Bei schnellem Erhitzen schmelzen diese bei ungefähr  $132^\circ$ , werden aber unmittelbar darauf wieder fest.

0.2448 g Sbst.: 15.6 ccm  $n_{10}$ -Jodlösung.

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ON}_2\text{Cl}_3$ . Ber. Cl (am Stickstoff) 11.23. Gef. Cl 11.98.

Dichloramino-*symm.*-di-*p*-chlorphenyl-harnstoff,  
 $\text{CO}(\text{NCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2$ ,

wird wie oben beschrieben dargestellt und aus einem Gemisch von Chloroform und leichtem Petroläther umkrystallisirt. Farblose, kurze, abgeflachte Prismen, welche, rasch erhitzt, bei ungefähr  $171-173^\circ$  unter partieller Zersetzung schmelzen. Es ist sehr schwer, das Präparat völlig frei von dem Monochloraminoderivat zu erhalten.

0.2218 g Sbst.: 24.6 ccm  $n_{10}$ -Jodlösung.

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{ON}_2\text{Cl}_4$ . Ber. Cl (am Stickstoff) 20.26. Gef. Cl 19.66.

Durch Erwärmen mit etwas Eisessig im Rohr auf  $100^\circ$  wandelt sich das Stickstoffchlorid vorwiegend in den *symm.*-Di-2.4-dichlorphenyl-harnstoff um, wird allerdings gleichzeitig in erheblichem Betrage zersetzt.

Den

*symm.*-Di-2.4-dichlorphenyl-harnstoff,  $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_2$ , erhält man am besten rein, indem man das Umlagerungsproduct des Dichloramino-*symm.*-di-*p*-chlorphenyl-harnstoffs aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisirt, in welchen beiden Solventien es allerdings nur sehr schwer löslich ist. Der *symm.*-Di-2.4-di-chlorphenyl-harn-

stoff kann auch durch mehrstündiges Erhitzen von äquivalenten Mengen 2.4-Dichloranilin und Harnstoff im offenen Gefäss auf  $190^{\circ}$  —  $200^{\circ}$  gewonnen werden. Hierbei entwickelt sich Ammoniak und die Masse wird schliesslich fest. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig wird das Product rein erhalten. Die Ausbeute ist hier nicht so gut wie beim *symm.*-Di-*p*-chlorphenyl-harnstoff.

Der Di-2.4-dichlorphenyl-harnstoff krystallisirt in dünnen farblosen Nadeln, welche, rasch erhitzt, unter partieller Zersetzung bei  $273^{\circ}$  schmelzen.

0.1354 g Sbst.: 0.2203 g AgCl.

$C_{13}H_8ON_2Cl_4$ . Ber. Cl 40.52. Gef. Cl 40.23.

Durch mehrstündiges Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr spaltet sich der Körper in Harnstoff und 2.4-Dichloranilin. Seine Constitution ergibt sich aus dieser Spaltung, sowie aus seiner Synthese aus dem 2.4-Dichloranilin.

Dichloramino-*symm.*-Di-2.4-dichlorphenyl-harnstoff,  
 $CO(NCl.C_6H_3Cl_2)_2$ .

Der *symm.*-Di-2.4-dichlorphenyl-harnstoff wurde in viel warmem Eisessig suspendirt, welcher überschüssiges Kaliumacetat enthielt, und trocknes Chlor eingeleitet, bis der substituirte Harnstoff gelöst war. Als die Flüssigkeit dann verdünnt wurde, schied sich das Dichloraminoderivat als weisser Niederschlag ab. Es wurde aus einer Mischung von Chloroform und Petroläther umkrystallisirt und hierdurch in Aggregaten kleiner, farbloser, sehr stark lichtbrechender Platten oder Prismen erhalten; rasch erhitzt, schmolzen diese bei ungefähr  $160^{\circ}$  unter theilweiser Zersetzung.

0.3270 g Sbst.: 31.1 ccm  $n_{D, 20}$ -Jodlösung.

$C_{13}H_6ON_2Cl_6$ . Ber. Cl (am Stickstoff) 16.93. Gef. Cl 16.86.

Erwärmt man die Substanz mit Eisessig im geschlossenen Rohr auf  $100^{\circ}$ , so lagert sie sich theilweise in *symm.*-Di-2.4.6-trichlorphenyl-harnstoff um, nebenher tritt im gewissen Umfange Hydrolyse unter Bildung von *symm.*-Di-2.4-dichlorphenyl-harnstoff ein, während der Rest des Materials tiefergreifenden Zersetzungen anheimfällt.

Der

*symm.*-Di-2.4.6-trichlorphenyl-harnstoff,  $CO(NH.C_6H_2Cl_3)_2$ , kann aus dem Umlagerungsproduct der vorhergehenden Verbindung erhalten werden, ist aber leichter in der Weise darstellbar, dass man *symm.*-Diphenyl-harnstoff in heissem Eisessig, welcher einen grossen Ueberschuss an Natriumacetat enthält, suspendirt und mehrere Tage hindurch Chlor einleitet. Die Lösung muss hierbei von Zeit zu Zeit von neuem erwärmt werden. Es fällt allmählich ein weisses Pulver aus, das in fast allen gebräuchlichen Solventien

nahezu unlöslich ist. Es lässt sich jedoch aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiren, aus welchem es sich beim Erkalten in sehr dünnen, farblosen Nadeln abscheidet. Rasch erhitzt, schmelzen dieselben bei ungefähr  $320-325^{\circ}$  unter Zersetzung.

0.1543 g Sbst.: 0.3170 g AgCl.

$C_{13}H_6ON_2Cl_6$ . Ber. Cl 50.78. Gef. Cl 50.79.

Die Constitution dieser Substanz wurde ermittelt durch mehrstündiges Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf  $140-145^{\circ}$ ; hierbei entstanden Harnstoff und 2.4.6-Trichloranilin.

Dichloramino-*symm.*-Di-2.4.6-trichlorphenyl-harnstoff,  
 $CO(NCl_2C_6H_2Cl_3)_2$ .

Der *symm.*-Di-2.4.6-trichlorphenyl-harnstoff ist in allen gebräuchlichen Solventien so wenig löslich, dass die Umwandlung desselben in sein Dichloraminoderivat nur schwierig vor sich geht. Man kommt indessen zum Ziel, wenn man das Material in einer grossen Menge Eisessig, der einen beträchtlichen Ueberschuss an Natriumacetat enthält, suspendirt und allmählich Chlorkalk einträgt, bis das Ganze in eine teigige Masse verwandelt ist. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich dann ein fester Körper ab, aus welchem die Dichloraminoverbindung mit warmem Chloroform extrahirt werden kann. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt der Dichloramino-*symm.*-di-2.4.6-trichlorphenyl-harnstoff als eine weisse krystallinische Masse. Aus einer Mischung von Chloroform und Petroläther scheidet er sich in schönen, farblosen, stark lichtbrechenden, vierseitigen Prismen ab, die von Domen begrenzt werden. Rasch erhitzt, schmilzt das Präparat bei ungefähr  $190^{\circ}$  unter Zersetzung.

0.2710 g Sbst.: 22.3 ccm  $n_{10}$ -Jodlösung.

$C_{13}H_4ON_2Cl_8$ . Ber. Cl (am Stickstoff) 14.54. Gef. Cl 14.58.

Chem. Laboratorium des St. Bartholomäus-Hospitals, London.

167. F. D. Chattaway und K. J. P. Orton: Die Bromirung  
 des symmetrischen Diphenylharnstoffes.

(Eingegangen am 20. März 1901.)

Das erste Bromderivat des *symm.*-Diphenylharnstoffes wurde von Otto (diese Berichte 2, 408 [1869]) dargestellt, der es durch Erhitzen von Harnstoff mit Bromanilin erhielt. Er beschreibt dasselbe als einen sehr schwer löslichen Körper, der in kleinen, regelmässigen Prismen krystallisirt und, ohne vorher zu schmelzen, beim Erhitzen auf  $220-225^{\circ}$  zu sublimiren beginnt. Durch Einwirkung von Brom