

149. A. Steindorff: Ueber die Einwirkung
von Phosphorpentachlorid auf trisubstituirte Harnstoffe.

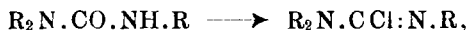
[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 1. März 1904.)

Analog der längst bekannten, von Wallach zuerst aufgeklärten Bildung von Imidchloriden aus monoalkylirten Säureamiden und Phosphorpentachlorid:

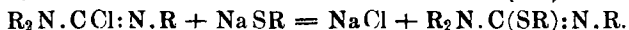
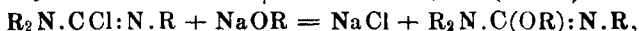
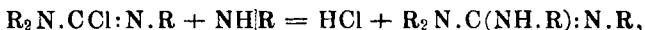


liess sich voraussehen, dass Körper mit derselben Gruppierung, $.CCl:N.R$, entstehen würden, wenn man als Ausgangsmaterial dreifach substituirte Harnstoffe verwenden würde:



und dass die grosse Reactionsfähigkeit der Imidchloride sich auch in diesen Verbindungen, die man zweckmässig als Chloramide bezeichnen kann, wiederfinden würde.

Versuche, die ich mit zwei Körpern aus der Reihe der 3-fach substituirten Harnstoffe angestellt habe, bestätigen diese Voraussetzung vollkommen. Bringt man die Harnstoffe mit Phosphorpentachlorid zusammen, so tritt in der Kälte keine Reaction ein, in der Wärme dagegen entstehen unter Bildung von Phosphoroxychlorid und Entwicklung von Salzsäure die erwarteten Chloramide, die im Gegensatz zu den Imidchloriden beständiger gegen Feuchtigkeit und weniger empfindliche Körper sind. Sie besitzen, der Erwartung entsprechend, eine grosse Reactionsfähigkeit und lassen sich beispielsweise leicht in alkylierte Guanidine, Isoharnstoffe, Isothioharnstoffe u. s. w. überführen:



Vorversuche haben ergeben, dass die Chloramide auch mit Natriummalonsäureester in Reaction treten. Beim Erwärmen der Chloramide mit Alkohol oder mit Wasser unter Zusatz weniger Tropfen Alkali werden die 3-fach substituirten Harnstoffe regenerirt.

Den als Ausgangsmaterial zur Darstellung eines Chloramids dienenden Triphenylharnstoff habe ich nicht nach einer von Michler¹⁾ angegebenen Methode, sondern bequemer auf folgende Weise dargestellt:

¹⁾ Diese Berichte 9, 398 [1876].

20 g Diphenylharnstoffchlorid (1 Mol.) werden mit 17.2 g Anilin (2 Mol.) versetzt und das Gemisch auf 70–80° im Wasserbade erwärmt. Die erstarrte Reaktionsmasse wird mit warmem Wasser ausgezogen und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 136°.

Triphenyl-chloramidin.

20 g Triphenylharnstoff (1 Mol.) werden mit 18 g Phosphorpentachlorid (1 Mol.) gemischt und im Paraffinbade auf 120–130° so lange erhitzt, bis die Reaktionsmasse völlig zusammengeschmolzen und die Salzsäureentwicklung beendet ist. Das gebildete Phosphoroxychlorid wird abdestillirt und der Rückstand im Vacuum fractionirt. Der Körper geht unter 24 mm Druck bei 240–250° als schwach gelblich gefärbtes Oel über. Zur völligen Reinigung wird das Oel in heissem Petroläther gelöst, woraus sich das Chloramidin beim Erkalten und Verdunsten des Lösungsmittels krystallinisch ausscheidet. Schmp. 90–92°.

0.1882 g Sbst.: 0.0920 g AgCl. — 0.1920 g Sbst.: 15.6 ccm N (11°, 750 mm). — 0.1770 g Sbst.: 0.4791 g CO₂, 0.0776 g H₂O.

C₁₉H₁₅N₂Cl. Ber. Cl 11.55, N 9.18, C 74.35, H 4.92.

Gef. » 12.08, » 9.50, » 73.82, » 4.91.

Das in reinem Zustande schneeweiss gefärbte Chloramidin ist durchaus luftbeständig; erst beim längeren Liegen an der Luft tritt theilweise Zersetzung ein.

Tetraphenyl-guanidin.

3 g Triphenylchloramidin (1 Mol.) werden mit 2 g Anilin (2 Mol.) im Paraffinbade bis zum völligen Zusammenschmelzen der Reaktionsmasse auf etwa 190° erwärmt. Die nach dem Erkalten glasig erstarrte Masse wird in wenig Alkohol gelöst; dann werden durch Wasserzusatz das überschüssig angewandte Anilin (es hatte sich als zweckmässig erwiesen, das Doppelte der berechneten Menge an Base zu verwenden; der Ueberschuss dient offenbar als Verdünnungsmittel bei der Reaction) und die Schmierer gefällt. Nach dem Ausäthern der wässrigen Lösung des Chlorhydrats der Base wird durch Natronlauge die Base gefällt. Das erstarrte Product wird aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 137–140°.

0.1098 g Sbst.: 0.3315 g CO₂, 0.0575 g H₂O.

C₂₅H₂₁N₃. Ber. C 82.57, H 5.55.

Gef. » 82.34, » 5.87.

Die Base giebt ein Chlorhydrat, Chloroplatinat und Pikrat.

Platindoppelsalz: Schmp. 240–242°.

Ber. Pt 17.15. Gef. Pt 17.63.

Pentaphenyl-guanidin. Die Darstellung des Pentaphenyl-guanidins geschieht genau wie die des Tetraphenylguanidins und zwar aus 2 g Chloramidin und 2 g Diphenylamin. Die gefällte Base wird aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 177—179°.

0.1031 g Sbst.: 0.3208 g CO₂, 0.0574 g H₂O.

C₃₁H₂₅N₃. Ber. C 84.67, H 5.73.

Gef. » 84.84, » 6.24.

Platindoppelsalz:

Ber. Pt 15.12. Gef. Pt 15.54.

Aethyl-isotriphenylharnstoff.

In eine Lösung von 0.23 g Natrium in 50 ccm absoluten Alkohols werden allmählich 3 g Chloramidin eingetragen; dann wird die Lösung etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der vom ausgeschiedenen Kochsalz filtrirten Lösung wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand im Vacuum fractionirt. Der unter 35 mm Druck bei 210—220° übergehende Isoharnstoff ist ein hellgelb gefärbtes Oel, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Schmp. 48—50°.

0.1100 g Sbst.: 0.3224 g CO₂, 0.0613 g H₂O.

C₂₁H₂₀N₂O. Ber. C 79.68, H 6.37.

Gef. » 79.93, » 6.22.

Der Isoharnstoff ist in concentrirten Säuren löslich und giebt mit Platinebchlorid ein Platinsalz vom Schmp. 81—83°.

Isothiottetraphenylharnstoff.

In eine Lösung von 0.23 g Natrium und 1.1 g Thiophenol in 50 ccm absoluten Alkohols werden allmählich 3 g Chloramidin eingetragen und die Lösung eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der vom ausgeschiedenen Kochsalz filtrirten Lösung wird der Alkohol abdestillirt und der dickölige Rückstand aus Aether und Petroläther umkrystallisirt. Schmp. 185—188°.

0.3400 g Sbst.: 0.1984 g BaSO₄. — 0.1250 g Sbst.: 8.2 ccm N (18°, 760 mm).

C₂₅H₂₀N₂S. Ber. N 7.36, S 8.42.

Gef. » 7.66, » 8.01.

Der Isothioharnstoff ist in concentrirten Säuren löslich und giebt ein Platindoppelsalz vom Schmp. 135—138°.

Diphenyl-tolyl-harnstoff.

20 g Diphenylharnstoffchlorid (1 Mol.) werden mit 20 g *p*-Toluidin (2 Mol.) gemischt und auf Wasserbadtemperatur erwärmt. Die geschmolzene und wieder erstarrte Masse wird mit warmem Wasser ausgezogen und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt.

0.2084 g Sbst.: 0.6051 g CO₂, 0.1097 g H₂O.
 C₂₀H₁₅N₂O. Ber. C 79.41, H 5.99.
 Gef. » 79.13, » 5.90.

Diphenyl-tolyl-chloramidin.

Es wurde genau so verfahren wie bei der Darstellung des Triphenylchloramidins; verwandt wurden 10 g Diphenyltolylharnstoff und 8 g Phosphorpentachlorid. Der Körper destillirte unter 30 mm Druck bei 240—250° über. Aus Petroläther umkrystallisirt, schmolz das schneeweiss gefärbte Chloramidin bei 105—107°.

0.1979 g Sbst.: 0.0909 g AgCl. — 0.1552 g Sbst.: 17.7 ccm N (19°, 740 mm).

C₂₀H₁₇N₂Cl. Ber. Cl 11.05, N 8.75.
 Gef. » 11.36, » 9.15.

Das Chloramidin reagirt gleichfalls leicht mit Basen. Vorversuche ergaben, das beim Zusammentritt mit Anilin ein bisher nur ölig erhaltenes Product, mit *p*-Toluidin eine krystallisirte Base resultirt.

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich Hrn. Dr. J. v. Braun.

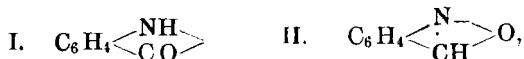
150. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Anthranil und *o*-Aminobenzaldehyd.

Ein Beitrag zur Geschichte des Anthranils.

[IX. Mittheilung über Anthranil.]

(Eingegangen am 27. Februar 1904.)

Durch eine Reihe innerhalb der letzten drei Jahre erschienener Arbeiten¹⁾ glaubte ich zwischen den beiden für das Anthranil in Betracht kommenden Formeln



so sicher zu Gunsten der zweiten entschieden zu haben, dass ich den theoretischen Theil meiner letzten Anthranil-Publication²⁾ mit den Worten schloss: »Ich hoffe, dass damit die Frage nach der Constitution des Anthranils auch von anderer Seite als erledigt betrachtet wird.« Diese Hoffnung hat sich nicht erfüllt; Hr. Gustav Heller³⁾ ver-

¹⁾ Diese Berichte 34, 3874, 4015 [1901]; 35, 1886, 3893 [1902]; 36, 819, 829, 836, 1611, 2042, 3645 [1903]; s. auch 32, 1675 [1899] und 36, 685 [1903].

²⁾ *ibid.* 36, 3648 [1903].

³⁾ *ibid.* 36, 4178 [1903].