

Bei der Krystallwasserbestimmung eines Platinsalzes, das aus reinem *d*-Coniin dargestellt war, wurden gefunden: 2.97 pCt. Wasser.

Auch die Krystallform stimmt nach Messungen des Hrn. Prof. Milch, für die ich ihm noch besonders danke, mit denen überein, die Dr. Müller bei dem reinen *d*-Coniinplatinsalz gefunden hat¹⁾.

Schliesslich habe ich, und dieser Versuch scheint mir noch beweisender für den Uebergang von *i*-Coniin in *d*-Coniin, das Erstere mehrere Stunden auf 290° erhitzt und zwar ohne Zusatz von Kali. Die Base wurde dann destillirt und das Drehungsvermögen bestimmt. Es wurde gefunden $[\alpha]_D = 16.45^\circ$ bei 20°, also nur 0.8° höher als bei reinem *d*-Coniin. Schliesslich wurde dieses Coniin 8 Stunden von 290–300° erhitzt und alsdann nach Destillation (Sdp. 164–166°) der Drehungswinkel 13.22 bei 21° gefunden, woraus sich berechnet $[\alpha_D] = 15.67^\circ$.

Dass hier fast reines *d*-Coniin vorliegt, ist dadurch erwiesen, dass beim Erhitzen von *d*-Coniin auf 300° das Drehungsvermögen sich nicht ändert, also kein *r*-Coniin entsteht.

Dadurch ist also auch die vollständige Synthese des *d*-Coniins ausgeführt.

Schliesslich spreche ich meinen Privatassistenten Dr. Engler und Cand. Plöcker für ihre Hülfe bei der Herstellung des inactiven Coniins und bei den Analysen meinen besten Dank aus.

395. R. Scholl und B. Nyberg:

Umlagerung des *a*-Nitro-*a*-Methyl-*b*-Phenylharnstoffs in symm. Methyl-Nitrophenylharnstoff.

[Aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 2. Juli 1906.)

Methylnitramin bildet mit Phenylisocyanat ein Additionsproduct, welchem, je nachdem das Methylnitramin als solches oder in der *aci*-Form reagirt hat, die eine oder andere der beiden Formeln:



zukommt²⁾. Nach Formel I läge *a*-Nitro-*a*-Methyl-*b*-Phenylharnstoff, nach Formel II das gemischte Anhydrid der Phenylcarbaminsäure mit *aci*-Methylnitramin vor.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2618 [1894].

²⁾ Scholl und Holdermann, Ann. d. Chem. 345, 382 [1906].

Die im Folgenden mitgetheilten Versuche liefern den Beweis für die Richtigkeit der Formel I. Durch kalte concentrirte Schwefelsäure wird die Verbindung nämlich in ein Gemisch von *symm.* Methyl-*o*- und Methyl-*p*-Nitrophenylharnstoff verwandelt. Dieser Uebergang lässt sich nur aus der Formel I erklären; hier besteht die Reaction in einem einfachen Platzwechsel, indem die Nitrogruppe vom Stickstoff abgelöst und in das Phenyl übertragen wird.



Die vollkommene Abspaltung der Nitrogruppe aus *a*-Nitro-*a*-Methyl-*b*-Phenylharnstoff unter Bildung von *symm.* Methyl-Phenylharnstoff durch Zuhilfenahme leicht nitrirbarer Mittel wie Phenol und Anilin lässt sich nicht durchführen lassen. Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure entstehen im wesentlichen anscheinend dieselben Producte wie mit Schwefelsäure allein, Phenol ohne Schwefelsäure lässt Phenylcarbaminsäurephenylester entstehen. Anilin reagirt wie Ammoniak und führt in ätherischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur zur Bildung von *symm.* Diphenylharnstoff.

Umwandlung in *symm.* Methyl-*o*- und -*p*-nitrophenylharnstoff.

1 Th. *a*-Nitro-*a*-Methyl-*b*-Phenylharnstoff wurde allmählich in 20 Th. concentrirte Schwefelsäure bei 0° unter gutem Rühren eingetragen, die dunkelgrünbraune Lösung nach zweistündigem Verweilen bei 0° in Wasser gegossen, der gelbe Niederschlag auf's Filter gebracht und mit Wasser ausgewaschen. Ausbeute gleich dem Gewicht der angewandten Substanz. Wie die Analyse des Rohproductes zeigte, hatte sich die procentuale Zusammensetzung nicht verändert, die Liebermann'sche Reaction war aber nicht mehr vorhanden.

Das Product bestand aus zwei sich durch die Löslichkeit in Aether und verdünnter Natronlauge unterscheidende Isomere. Die Trennung wurde durch einprocentige heisse Natronlauge bewerkstelligt, in der Weise, dass das Rohproduct so oft mit zur Lösung nicht ausreichenden Mengen der heissen Lauge ausgezogen wurde, bis man nicht mehr rothe, sondern gelbe Lösung erhielt. Der Rückstand wurde nun in viel einprocentiger heisser Lauge in Lösung gebracht und krystallisirte daraus beim Erkalten in gelben, kleinen Nadeln (A). Aus den rothen Natronlauge-Auszügen schied sich das leichter lösliche Isomere gleichfalls in gelben, aber noch stark mit dem schwer löslichen Isomeren verunreinigten, kleinen Nadeln aus (B).

Schwerer lösliches Isomeres (A): symm. Methyl-p-Nitrophenylharnstoff.

Das schwerer lösliche Isomere zeigt den Schmp. 225—227° und erwies sich identisch mit dem früher durch Nitriren von *symm.* Methyl-

Phenylharnstoff erhaltenen *symm.* Methyl-Nitrophenylharnstoff vom Schmp. 230—231° ¹⁾.

0.1455 g Sbst.: 0.2660 g CO₂, 0.0605 g H₂O. — 0.1585 g Sbst.: 29.5 ccm N (21°, 766 mm).

C₈H₉O₃N₃. Ber. C 49.23, H 4.62, N 21.54.

Gef. » 49.86, » 4.62, » 21.25.

Zur Ortsbestimmung der Nitrogruppe wurden 0.5 g Substanz durch mehrstündiges Erhitzen mit 3 g concentrirter Salzsäure im Rohr auf 120—130° gespalten, der Rohrinhalt mit Wasser verdünnt, der gelbe Niederschlag mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Wasserdampf behandelt, um etwa gebildetes *o*-Nitranilin überzutreiben. Es zeigte sich, dass von letzterem nichts vorhanden war. Durch Ausschütteln des Destillationsrückstandes mit Aether und Verdunsten des Aethers wurden dagegen 0.3 g gelber Krystalle erhalten, die aus Wasser umkrystallisirt den Schmp. 147° zeigten und sich dadurch und durch die Indamin- und Safranin-Reaction des aus ihnen mit Zinkstaub und Wasser erhaltenen *p*-Phenylendiamins als *p*-Nitranilin zu erkennen gaben.

Damit ist bewiesen, dass der *symm.* Methyl-Nitrophenylharnstoff vom Schmp. 230—231° die *p*-Nitroverbindung darstellt.

Leichter lösliches Isomeres (B): symm. Methyl-o-Nitrophenylharnstoff.

Das aus den rothen Alkalilösungen ausgefallene, leichter lösliche Isomere schmolz unscharf zwischen 180—185°. Da es von dem noch beigemengten schwerer löslichen nur mit grossen Verlusten ganz zu befreien gewesen wäre, beschränkten wir uns auf die Feststellung der procentualen Zusammensetzung und der Thatsache, dass bei der Spaltung mit concentrirter Salzsäure als Hauptproduct *o*-Nitranilin entstand.

0.1410 g Sbst.: 0.2570 g CO₂, 0.0595 g H₂O. — 0.3445 g Sbst.: 62.2 ccm N (21°, 766 mm).

C₈H₉O₃N₃. Ber. C 49.23, H 4.62, N 21.54.

Gef. » 49.71, » 4.69, » 20.62.

1 g Substanz wurde mit 6 g concentrirter Salzsäure wie im vorhergehenden Falle verseift. Bei der Destillation mit Wasserdampf ging diesmal ein gelber Körper über, der, mit Aether isolirt (Ausbeute 0.4 g), nach dem Umkrystallisiren aus Wasser gelbe Nadeln vom Schmp. 71—72° darstellte und sich als *o*-Nitranilin erwies. Durch Reduction mittels Zinkstaub und Wasser²⁾ liess er sich in *o*-Phenylendiamin und dieses in bekannter Weise in Diamidophenazin

¹⁾ Ann. d. Chem. **345**, 382 [1906].

²⁾ Bamberger, diese Berichte **28**, 250 [1895].

verwandeln. Dem Destillationsrückstand liessen sich durch Aether 0.2 g *p*-Nitranilin entziehen. Das leichter lösliche Isomere (B) besteht demnach aus dem *symm. Methyl-o-Nitrophenylharnstoff*, enthält aber wie oben isolirt noch etwa 30 pCt. der isomeren *p*-Verbindung beigemischt.

Durch einstündiges Erhitzen von *a*-Nitro-*a*-Methyl-*b*-Phenylharnstoff mit 10 Theilen Phenol auf 100° und Ausziehen des unveränderten Phenols mit kalter, verdünnter Natronlauge erhält man eine Masse, die aus Benzol Ligroïn in farblosen Nadeln vom Schmp. 125.5° krystallisirt und sich dadurch und durch die Analyse (gefunden C 73.12, H 5.57, N 6.97) als Phenylcarbaminsäurephenylester zu erkennen gab.

Durch Anilin wird *a*-Nitro-*a*-Methyl-*b*-Phenylharnstoff wie durch Ammoniak schon in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur gespalten. Beim Concentriren einer mit 0.3 g Anilin versetzten Lösung von 0.5 g Substanz in absolutem Aether über Schwefelsäure krystallisirte alsbald reiner *symm. Diphenylharnstoff* vom Schmp. 235° (gef. N 13.3, ber. N 13.2). Das ätherische Filtrat hinterliess beim Eindunsten Methylnitramin in farblosen Krystallen vom Schmp. 38°.

396. Eug. Grandmougin:

Spaltung von Azofarbstoffen mit Natriumhydrosulfit.

(Eingegangen am 9. Juli 1906.)

Zur Constitutionsbestimmung von Azoverbindungen wird sehr oft die Aufspaltung derselben mit Zinnchlorür bewirkt. Wenn diese auch in vielen Fällen gute Resultate ergiebt, hat sie doch den Uebelstand, dass das Zinn mitunter störend sein kann und dessen Eliminirung etwas umständlich ist.

Die grosse Anwendung der Hydrosulfiten im Kattundruck zur Spaltung der auf der Faser erzeugten Azofarbstoffe, hat mich veranlasst, einige Versuche damit zur Spaltung in Substanz zu thun, die die Brauchbarkeit und Zweckmässigkeit der Methode ergaben.

Zu Reductionszwecken wurde das feste Natriumhydrosulfit der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik gebraucht. Der zu spaltende Azofarbstoff wird in wässriger oder alkoholischer Lösung bei Siedehitze mit der zur Entfärbung nöthigen Menge einer concen-