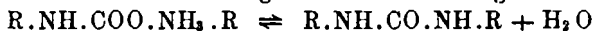


464. Fr. Fichter und Bernhard Becker: Über die Bildung ysmmetrisch dialkylierter Harnstoffe durch Erhitzen der entsprechenden Carbamate.

(Eingegangen am 14. November 1911.)

In der Voraussetzung, daß die Umwandlung alkylierter Carbamate in symmetrisch dialkylierte Harnstoffe in ähnlicher Weise verlaufe wie die Umwandlung des Ammonium-carbaminats in Harnstoff, haben wir einige primäre Amine in dieser Richtung untersucht, und durchweg die in der vorhergehenden Abhandlung auseinandergesetzte Auffassung der Reaktion als Gleichgewicht nach dem allgemeinen Schema:

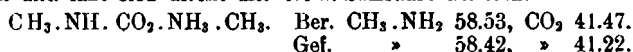


bestätigen können. Die Temperatur-Optima liegen bei den Dialkylharnstoffen allgemein höher als beim Harnstoff, und die Ausbeuten sind besser.

1. Methyl-carbaminsaures Methyl-ammonium.

Durch Zusammenleiten von Kohlendioxyd und trockenem Methylamin-Gas in ein zylindrisches Gefäß, das ein konzentrisches, durch fließendes Wasser gekühltes Rohr enthält und äußerlich von Eis umgeben ist, erhält man weiße, stark nach Methylamin riechende Krystallkrusten vom Schmp. 105° , die sich vom Ammoniumcarbaminat durch ihre Leichtlöslichkeit in Wasser und in Alkohol, sowie durch ihre große Zerfließlichkeit unvorteilhaft unterscheiden.

In der wäßrigen Lösung tritt völlige Spaltung ein: Sie reagiert stark alkalisch und läßt sich direkt mit 0.1-n. Salzsäure titrieren.



Je 2 g des Carbaminats wurden in kleine Glasröhrchen von 6–8 ccm Inhalt eingeschmolzen und erhitzt. Der Röhreninhalt wurde dann mit Alkohol herausgespült und in der Schale auf dem Wasserbad erwärmt, bis das Carbaminat völlig verflüchtigt war und der Rückstand beim Abkühlen zu einer trocknen, fast farblosen Krystallmasse von nahezu reinem *symm.* Dimethylharnstoff (Schmp. 96°) erstarrte.

Temperatur	Versuchsdauer Stdn.	Ausbeute an	Ausbeute in Pro- zenten umgesetzten Carbaminats
		Dimethylharnstoff g	
120°	20	—	—
130°	20	0.18	10.8
140°	20	0.26	15.6
150°	20	0.52	31.2
150°	40	0.96	57.6
160°	20	0.90	54.0
160°	40	1.00	65.0
170°	20	1.14	68.4
180°	20	1.10	66.0

2. Äthyl-carbaminsäures Äthyl-ammonium.

Nach dem beim methylcarbaminsäuren Methylammonium geschilderten Verfahren wird ein weißes, krystallinisches Salz erhalten, das im zugeschmolzenen Röhrchen bei 118° schmilzt, in Wasser und Alkohol leicht löslich und etwas weniger hygroskopisch ist als das niedere Homologe.

$C_2H_5.NH.CO_2.NH_3.C_2H_5$. Ber. $C_2H_5.NH_2$ 67.20, CO_2 32.80.

Gef. » 66.90, » 32.83, 32.76.

Die Anordnung der Versuche zur Umwandlung in symmetrischen Diäthyl-harnstoff unter Verwendung von je 2 g Carbaminat entsprach der oben geschilderten; der erhaltene Diäthylharnstoff war rein und schmolz bei 106°.

Temperatur	Versuchsdauer	Ausbeute an Diäthylharnstoff	Ausbeute in Prozenten umgesetzten Carbaminats
	Std.	g	
120°	20	0.14	8.09
130°	20	0.28	16.17
130°	40	0.42	24.26
140°	40	0.84	48.54
150°	20	0.90	51.98
150°	40	1.02	58.91
160°	20	0.79	45.63
160°	40	0.81	46.78
170°	20	0.56	32.35

Ein Versuch zur Umkehrung der Reaktion, ausgehend von einer Mischung gleicher Molekeln Wasser (0.32 g) und Diäthylharnstoff (2.06 g), enthielt nach 40-stündigem Erhitzen auf 150° noch 1.24 g oder 60.18 % unzersetzten Harnstoff, also merklich dieselbe Zahl wie beim entsprechenden Bildungsversuch (58.91 %).

3. Benzyl-carbaminsäures Benzyl-ammonium.

Durch Einleiten von trockenem Kohlendioxyd in eine scharf getrocknete, ätherische Lösung von Benzylamin erhält man eine zunächst gallertartige, allmählich krystallinisch werdende Fällung des Carbaminats, das bei 100° schmolz¹⁾.

Das Erhitzen von je 2 g in zugeschmolzenen Röhrchen ergab, nachdem der Röhreninhalt bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Wasser ausgezogen war, nahezu reinen symmetrischen Dibenzyl-harnstoff, der nach einmaligem Umkrystallisieren aus wasserhaltigem Alkohol den richtigen Schmp. 167° aufwies.

¹⁾ F. Tiemann und L. Friedländer, die den Körper bei der trocknen Destillation von Phenylaminoessigsäure erhielten, geben als Schmp. 99° an, B. 14, 1969 [1881].

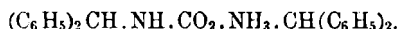
Temperatur	Versuchsdauer Std.	Ausbeute an Dibenzylharnstoff g	Ausbeute in Pro- zenten umgesetzten Carbaminats
150°	20	0.74	39.8
160°	20	0.88	47.3
170°	20	0.98	52.7
180°	20	1.04	55.9
180°	40	1.08	58.0

Es ist wohl möglich, daß die Ausbeuten an alkylierten Harnstoffen in den drei geschilderten Fällen durch stärkere Füllung der Röhren noch gesteigert werden können.

4. Benzhydryl-carbaminsaures Benzhydryl-ammonium.

Um die Grenzen der Reaktion kennen zu lernen, haben wir auch das Benzhydrylamin¹⁾ untersucht.

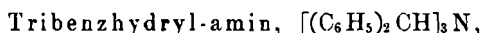
Durch Einleiten von trockenem Kohlendioxyd in eine getrocknete, ätherische Lösung von Benzhydrylamin fällt das Carbaminat als voluminöser, weißer Niederschlag, der in Äther mäßig, in Alkohol leicht löslich ist, beim Erwärmen mit Wasser schmilzt und sich zersetzt und einen Schmelzpunkt von 165° (unter Zersetzung) aufweist.



Ber. $(C_6H_5)_2CH.NH_2$ 89.27, CO_2 10.73.

Gef. » 89.6, 89.9, » 10.98.

Beim Erhitzen des wegen seiner voluminösen Beschaffenheit zu Pastillen gepreßten Carbaminats im Druckrohr auf 180—200° fand eine Abspaltung von Ammoniak statt, und die gelbbraun gefärbte Reaktionsmasse enthielt einen in Äther leicht löslichen Bestandteil, der, aus heißem Alkohol durch Wasserzusatz krystallisiert, feine büschelförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 144° bildet. Seiner Zusammensetzung nach ist er als



zu betrachten.

$C_{39}H_{33}N$. Ber. C 90.83, H 6.45, N 2.72.

Gef. » 90.98, » 6.40, » 2.86.

Das tertiäre Amin ist unlöslich in wäßrigen Säuren, wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol, sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform. Es bildet ein in Benzol unlösliches Pikrat.

Harnstoffbildung trat also in diesem Fall nicht mehr ein; die Reaktion führte zu einem Ausweichprodukt.

¹⁾ H. Goldschmidt, B. 19, 3233 [1886].

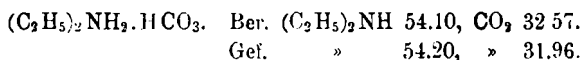
5. Diäthyl-carbaminsäures Diäthyl-ammonium.

Wenn Carbamate aus sekundären Aminen die Umwandlung in Harnstoff erfahren würden, so böte dies einen Beweis gegen die Annahme von Alkyl-Isocyanaten als Zwischenprodukten.

Diäthylamin wird im langsamen Kohlendioxidstrom in ein innen und außen gekühltes Gefäß destilliert und kondensiert sich dort nach einiger Zeit zu einer weißen, trocknen, krystallinischen Masse von diäthylcarbaminsäurem Diäthylammonium, die schon bei Zimmertemperatur schmilzt und sich beim Stehen bräunlich färbt.



Leitet man Kohlendioxid in flüssiges Diäthylamin, so erhält man eine halb feste Masse, die beim Ausziehen mit Äther geringe Mengen weißer Krystalle zurückläßt. Derselbe Körper entsteht beim Einleiten von Kohlendioxid in eine (nicht getrocknete) ätherische Diäthylamin-Lösung. Die Krystalle halten sich nur im verschlossenen Gefäß, an der Luft verlieren sie Kohlendioxid und werden feucht. Im zugeschmolzenen Röhrchen schmelzen sie bei 70° unter plötzlicher Zersetzung. Der Analyse nach ist der Körper Diäthylammonium-bicarbonat.



Beim Erhitzen von diäthylcarbaminsäurem Diäthylammonium im Druckrohr auf Temperaturen zwischen 130° und 250° wurde stets der pfefferminzartige Geruch des Tetraäthyl-harnstoffes und eine schwache Trübung der wäßrigen Lösung des Reaktionsproduktes beim Zusatz von Alkali beobachtet, aber wägbare Mengen von Tetraäthyl-harnstoff wurden nie erhalten.

6. Hydrazin-carbonsäures Ammonium.

R. Stollé und K. Hofmann¹⁾ haben gefunden, daß hydrazin-carbonsäures Hydrazin beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 140° zum Teil in Carbohydrazid übergeht. Offenbar bedarf aber diese Reaktion keines Druckes, denn 140° wird von den gleichen Autoren als Siedepunkt des hydrazin-carbonsäuren Hydrazins angegeben. In der Tat zeigte uns ein Versuch, bei dem wir 3.5 g hydrazin-carbonsäures Hydrazin am Rückflußkühler 20 Stunden lang auf 140° hielten, daß 2.85 g Carbohydrazid oder 97.7 % der theoretischen Ausbeute entstanden waren: es handelt sich also nicht um eine der Harnstoffbildung vergleichbare Reaktion. Wohl aber bietet sich ein Analogon zum bisher besprochenen bei der Untersuchung des Ammoniumsalzes der Hydrazin-carbonsäure.

¹⁾ B. 37, 4523 [1904].

Durch Einwirkung von Ammoniakgas auf in Alkohol suspendiertes hydrazincarbon-saures Hydrazin verwandeln sich bei tüchtigem Durchschütteln die Tröpfchen in farblose Krystallnadeln. Ebenso läßt sich das Salz darstellen durch Überleiten von Ammoniakgas über trockne Hydrazincarbon-säure in einer Glasröhre in dünner Schicht; unter Erwärmung entsteht zuerst eine klebrige Masse, die aber schließlich hart und trocken wird. Im verschlossenen Gefäß hält sich das Salz unverändert, aber an der Luft verliert es unter Zerfließen schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen auf 50–60° alles Ammoniak. Von einer Analyse mußte der großen Unbeständigkeit wegen abgesehen werden.

Nach dem Erhitzen in kleinen, 6–8 ccm fassenden Röhrchen wurde auf dem Wasserbad das Ammoniak vertrieben, dann durch Salzsäure die Hydrazincarbon-säure zersetzt, die Lösung mit Bariumcarbonat eingedampft und mit Alkohol extrahiert. Der alkoholische Auszug hinterließ eine trockne, krystallinische Masse von Semicarbazid, das nach einmaligem Umkrystallisieren den richtigen Schmp. 95° aufwies.

Hydrazin-carbonsaures Ammonium g	Temperatur	Versuchs-dauer Std.	Ausbeute an Semicarbazid g	Ausbeute in Prozenten um-gesetzten Carbaminats
2.1	110°	20	0.62	36.6
2.25	120°	20	0.93	51.2
2.05	120°	40	0.85	51.4
1.8	130°	20	0.63	43.4
2.0	145°	20	0.35	21.7

Basel, Anorgan. Abteil. d. Chem. Anstalt, Oktober 1911.

465. Karl Stutz:

Über das Anhydrierungsprodukt der Mandelsäure.

(Eingegangen am 14. November 1911.)

Mandelsäure liefert bei der Abspaltung von Wasser eine amorphe, glasige Masse, die schon verschiedentlich beschrieben worden ist. J. Biedermann¹⁾ stellte den Körper dar durch sechsständiges Kochen von Mandelsäure mit Essigsäureanhydrid, während C. A. Bischoff und P. Walden²⁾ die glasige Substanz durch Erhitzen der Mandelsäure auf 200–205° bereiteten; vor kurzem erhielt H. Staudinger³⁾ das Produkt beim vorsichtigen Erhitzen von Mandelsäure im Vakuum.

¹⁾ B. 24, 4083 [1891].

²⁾ A. 279, 118 [1894].

³⁾ B. 44, 545 [1911].