

# Studien über Monojodphenylharnstoffe

(I. Mitteilung)

von

**Richard Doht.**

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der  
k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1904.)

Von Halogensubstitutionsprodukten des Monophenylharnstoffs sind bis jetzt nur Bromsubstitutionsprodukte bekannt, und zwar der *p*-Bromphenylharnstoff,<sup>1</sup> ein Di-<sup>2</sup> und ein Tribromphenylharnstoff.<sup>3</sup>

Zum Gegenstand meiner Untersuchung machte ich die Monojodsubstitutionsprodukte des Phenylharnstoffs. Ich studierte deren Verhalten bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid sowie von siedendem Anilin und die Acetylprodukte der drei Monojodphenylharnstoffe.

Als Ausgangsmaterial wurde der einmal aus Wasser umkristallisierte Phenylharnstoff verwendet, den man erhält, wenn man in eine filtrierte Lösung von 100 g salzsauren Anilin unter Umrühren eine filtrierte Lösung von 63 g Kaliumcyanat einfließen läßt, den entstehenden Kristallbrei absaugt, einmal mit verdünnter Salzsäure und zweimal mit kaltem Wasser wäscht.

Aus Wasser umkristallisiert, schmilzt der Phenylharnstoff bei 147° C.

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., 24, 4172.

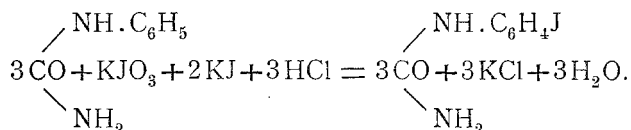
<sup>2</sup> Berl. Ber., 25, 62.

<sup>3</sup> Berl. Ber., 25, 63.

---

Ein Versuch, der erkennen ließ, daß die Jodierung des Phenylharnstoffs sehr rasch und glatt verlaufe, wenn man das Jod in statu nascendi auf denselben einwirken läßt, bewog mich, dieselbe in dieser Weise durchzuführen. Um mit Jod in statu nascendi zu jodieren, löst man Jodkalium und Kaliumjodat in Wasser, fügt die zu jodierende Substanz hinzu und säuert hierauf an.

Dieses Verfahren auf den Monophenylharnstoff angewendet, liefert ein Monojodsubstitutionsprodukt. Der Verlauf des Prozesses läßt sich durch folgende Gleichung darstellen:



Auf Grund dieser Gleichung wurden auch die Gewichtsverhältnisse der in Reaktion tretenden Körper gewählt.

20 g Monophenylharnstoff, 10·5 g Kaliumjodat und 17 g Jodkalium werden in 800 cm<sup>3</sup> siedenden Wassers gelöst und zu dieser Lösung unter fortwährendem Kochen und kräftigem Umschütteln 150 cm<sup>3</sup> Salzsäure ( $D = 1\cdot19$ ) zugefügt.

Nach 2 bis 3 Minuten beginnt eine reichliche Ausscheidung von Jodphenylharnstoff, der in Form von glänzenden Blättchen ausfällt. Die Ausbeute ist bei vollständiger Abkühlung nahezu quantitativ.

Der rohe Jodphenylharnstoff, der von anhängendem Jod braun gefärbt erscheint, wird abgesaugt und mit verdünnter Jodkaliumlösung und Wasser gewaschen. 20 g Monophenylharnstoff liefern 35 g jodiertes Produkt gegenüber der theoretischen Menge von 38 g.

Um die oben erwähnte teilweise Jodausscheidung, welche die Braunfärbung des Jodphenylharnstoffs bewirkt, zu vermeiden, wurde versucht, die Jodierung bei 80° C. durchzuführen. Es erfolgte jedoch hierbei nur reichliche Jodausscheidung ohne die geringste Bildung von Jodphenylharnstoff. Auch nachträgliches Kochen führte nicht zum Ziele.

Der rohe, mit Jodkalium und Wasser gewaschene Jodphenylharnstoff wird aus viel siedendem Wasser umkristallisiert

und bildet dann zarte weiße Kristalle, welche sich bei mikroskopischer Betrachtung als rechtwinkelige, monokline Blättchen, gestreckt nach der Orthoachse erkennen lassen. Die Achsen-ebene steht senkrecht auf die Längsrichtung, kleiner Achsenwinkel, die Doppelbrechung ist infolgedessen bald stark, bald schwach.

Ein konstanter Schmelzpunkt konnte nicht beobachtet werden, da ein und dasselbe Produkt den Schmelzpunkt von  $288^{\circ}$ ,  $295^{\circ}$  und selbst  $300^{\circ}$  C. zeigte. Auch die Bestimmung des Schmelzpunktes im zugeschmolzenen Röhrchen ergab keine übereinstimmenden Werte.

Monojodphenylharnstoff ist in siedendem Wasser, Alkohol und Aceton löslich; schwerer löst sich derselbe in Äther, Essigäther oder Benzol. Zum Umkristallisieren eignet sich am besten Wasser.

Die Analyse des zweimal aus Wasser umkristallisierten Jodphenylharnstoffs ergab nachfolgende Werte:

- I.  $0\cdot2705$  g bei  $100^{\circ}$  C. getrocknete Substanz gaben  $0\cdot3171$  g Kohlensäure und  $0\cdot0675$  g Wasser.
- II.  $0\cdot2687$  g Substanz gaben  $0\cdot3148$  g Kohlensäure und  $0\cdot0668$  g Wasser.
- III.  $0\cdot1352$  g Substanz lieferten  $12\cdot8$   $cm^3$  Stickstoff bei einem Barometerstande von  $742$  mm und  $19^{\circ}$  C.
- IV. Die Halogenbestimmung, welche durch Glühen der Substanz mit Ätzkalk und Fällung des Halogencalciums ausgeführt wurde, ergab bei Anwendung von  $0\cdot3071$  g des Produktes  $0\cdot2757$  g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_7H_7N_2OJ$
	I.	II.	III.	IV.	
C .....	31·98	31·96	—	—	32·06
H .....	2·77	2·76	—	—	2·67
N .....	—	—	10·81	—	10·69
J .....	—	—	—	48·48	48·48

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß das erhaltene Produkt der einfach jodierte Monophenylharnstoff ist und ihm die Formel  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_4\text{J}$  zukommt.

In der Annahme, daß die Substitution in der Parastellung erfolgt, stellte ich den Parajodphenylharnstoff aus *p*-Jodanilin und Kaliumcyanat her.

Das Parajodanilin wurde nach der Vorschrift A. W. Hofmann's<sup>1</sup> durch direkte Jodierung von wasserfreiem Anilin dargestellt, wobei sich zunächst das jodwasserstoffsäure Jodanilin bildet.

Dieses wurde dann in das chlorwasserstoffsäure Salz übergeführt. Nach Hofmann soll man nun wiederholt umkristallisieren und schließlich die letzten Jodreste durch Kochen mit Spodium entfernen. Zweckmäßiger ist es aber, die letzten Reste von Jod mit schwefliger Säure zu beseitigen.

Das salzsaure Salz wird hierauf mit starkem Ammoniak zerlegt, wobei man die freie Base erhält, die nach dem Umkristallisieren den Schmelzpunkt von  $63^\circ$  zeigt.

Das so erhaltene Parajodanilin wurde in folgender Weise in den Parajodphenylharnstoff übergeführt.

45 g Parajodanilin wurden in 60 g Eisessig gelöst und unter gutem Umrühren 80 g Kaliumcyanat eingetragen, wobei die Masse schließlich erstarrt. Hierauf wurde im Dampfstrom destilliert, um unverändertes Jodanilin abzutreiben und der Inhalt des Destillationskolbens abgesaugt. Zweimal aus Wasser umkristallisiert, erhält man weiße Nadelchen, welche bei optischer Prüfung genau dasselbe Verhalten zeigen, wie es bei dem durch direkte Jodierung von Monophenylharnstoff erhaltenem Produkte beschrieben wurde. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zeigten sich dieselben Unregelmäßigkeiten, wie sie früher erwähnt wurden.

Die analytische Untersuchung der Substanz ergab folgende Werte:

- I. 0.223 g der bei  $100^\circ$  C. getrockneten Substanz gaben 0.2619 g Kohlensäure und 0.0541 g Wasser.

---

<sup>1</sup> Liebig's Annalen, 67, 61 ff.

- II. 0·1407 g Substanz lieferten 13·2  $cm^3$  Stickstoff bei 750  $mm$  und 21° C.  
 III. 0·2101 g gaben 0·1890 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_7N_2OJ$
	I.	II.	III.	
C.....	32·03	—	—	32·06
H.....	2·70	—	—	2·67
N.....	—	10·75	—	10·69
J.....	—	—	48·60	48·48

Da weder bei dem einen, noch bei dem andern Produkt ein konstanter Schmelzpunkt gefunden werden konnte, versuchte ich, die Identität der beiden auf verschiedenem Wege erhaltenen Körper dadurch nachzuweisen, daß ich beide einer Acetylierung unterwarf.

Hiebei entstand aber nicht das Acetylprodukt des Jodphenylharnstoffs, sondern Parajodacetanilid. Es wurde hiezu wie folgt verfahren.

10 g *p*-Jodphenylharnstoff einerseits und 10 g des Jodierungsproduktes des Phenylharnstoffs andererseits wurden parallel mit je der achtfachen Menge Essigsäureanhydrid durch 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dieser Zeit wurde der größte Teil des Essigsäureanhydrids im Vakuum abdestilliert und der Rest des Anhydrids durch wiederholtes Eindampfen mit Alkohol entfernt.

Das zurückbleibende Reaktionsprodukt wurde nach dem Trocknen wiederholt aus siedendem Wasser umkristallisiert, bis ein konstanter Schmelzpunkt erreicht wurde, was nach drei- bis viermaliger Kristallisation der Fall war. Beide Körper zeigten nun den gleichen Schmelzpunkt von 181° C. und die optische Untersuchung der Kristalle ergab, daß dieselben monoklin, gestreckt nach der Orthoachse sind.

Die Verbrennungen und Halogenbestimmungen der beiden Acetylprodukte ergaben folgende Resultate.

A. Acetylprodukt, erhalten aus dem jodierten Mono-phenylharnstoff.

- I. 0·2970 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4001 g Kohlensäure und 0·0839 g Wasser.
- II. 0·3551 g lieferten 17·4  $cm^3$  Stickstoff bei einem Barometerstande von 730  $mm$  und bei 17° C.
- III. 0·2629 g Substanz gaben bei der Halogenbestimmung 0·2373 g Jodsilber.
- IV. 0·2058 g des Acetylproduktes gaben nach der Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure Essigsäure,<sup>1</sup> welche 8·1  $cm^3$  Kalilauge vom Titer 0·005612 g KOH zur Neutralisation verbrauchte.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_8H_8NOJ$
C .....	36·73	—	—	—	36·78
H .....	3·13	—	—	—	3·07
N .....	—	5·55	—	—	5·37
J .....	—	—	48·77	—	48·66
$C_2H_3O$ .....	—	—	—	16·9	16·5

B. Acetylprodukt, erhalten aus dem synthetisch dargestellten Parajodphenylharnstoff.

- I. 0·3133 g der bei 100° C. getrockneten Substanz lieferten 0·4221 g Kohlensäure und 0·0872 g Wasser.
- II. 0·2501 g gaben 12·5  $cm^3$  Stickstoff bei 728  $mm$  Druck und 17° C.
- III. 0·2511 g Substanz gaben bei der Halogenbestimmung 0·2271 g Jodsilber.
- IV. 0·2224 g Substanz gaben nach der Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure Essigsäure, welche 8·65  $cm^3$  Kalilauge vom Titer 0·005612 g KOH zur Neutralisation brauchte.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 18, 659 (1897).

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_8H_8NOJ$
	I.	II.	III.	IV.	
C .....	36·74	—	—	—	36·78
H .....	3·09	—	—	—	3·07
N .....	—	5·63	—	—	5·37
J .....	—	—	48·86	—	48·66
$C_2H_3O$ .....	—	—	—	16·7	16·5

Aus diesen Analysen geht deutlich hervor, daß das entstandene Acetylprodukt nicht der Acetyl-para-Jodphenylharnstoff sein kann, weil dieser unter Zugrundelegung der Formel  $(C_2H_3O)HN \cdot OC \cdot NHC_6H_4J$  ( $NH : J = 1 : 4$ ) folgende prozentische Zusammensetzung besitzt

C .....	35·53 %
H .....	2·96
N .....	9·21
J .....	41·78
$C_2H_3O$ .....	14·1

Als naheliegendste Spaltung war daher jene anzunehmen, daß aus dem Jodphenylharnstoff bei der Einwirkung von siedendem Essigsäureanhydrid Parajodacetanilid entstehe, was auch mit den Resultaten der Analyse übereinstimmt und durch den richtigen Schmelzpunkt des *p*-Jodacetanilids<sup>1</sup> bestätigt wird.

Herr Dr. C. Hlawatsch hatte die Freundlichkeit, einige größere Kristalle des Parajodacetanilids zu messen, wofür ich ihm meinen Dank ausspreche. Er teilt hierüber nachfolgendes mit:

»Die Kristalle von Parajodacetanilid, welche Körner dargestellt hatte, waren von Sansoni<sup>2</sup> gemessen worden. Nach seiner Zeichnung waren sie nach der Prismenachse dick-säulenförmig. Die von mir untersuchten Kristalle wichen

<sup>1</sup> Gazzetta chimica, XVII, 490; Berl. Ber., 11, 108.

<sup>2</sup> Atti d. Soc. Ital. d. Sc. natur., 30. Bd., 1887; Ref. Zeitschr. für Krist., 1887, 19. Bd., 103.

zunächst von jenen Sansoni's durch ihre Ausbildung (gestreckt nach der *b*-Achse) ab. Da die Messungen einigermaßen von jenen Sansoni's differieren, so seien sie hier angegeben und auch die Elemente neu berechnet. Sansoni hat, nach seiner Winkeltabelle zu urteilen, nur wenige (etwa vier) Kristalle gemessen, während von den vorliegenden Kristallen, da die Winkel insbesondere bei den Pyramiden und Prismen ziemlich stark schwankten, 18 gemessen wurden. Deshalb wurden für die Berechnung der Winkeltabelle die neuen Elemente bevorzugt.

Die Messung geschah am Goldschmidt'schen zweikreisigen Goniometer; wegen der Ausbildung wurde die Orthodomenzone polar gestellt.

Nr.	Buchstabe	Symbol	Zahl der gemessenen Flächen	Gemessene Winkel		Mittlerer Fehler		Berechnete Winkel	
				$\varphi$	$\rho$	$\varphi$	$\rho$	$\varphi$	$\rho$
1	<i>b</i>	010	16	—	0 1	—	—	—	0
2	<i>a</i>	100	36	89°59 $\frac{1}{2}$ '	90°00'	5	2	90°00' 1	90° 00'
3	<i>c</i>	001	36	26 51 1	90 00 $\frac{1}{2}$	13	6	26 51 1	90 00
4	<i>n</i>	110	28	90 02	35 10 $\frac{1}{2}$	17	11	90 00	35 09·2
5	<i>m</i>	210	—	—	—	—	—	—	—
6	<i>e</i>	201	2	57 08	90 14	6	14	57 13·7	90 00
7	<i>o</i>	$\bar{2}01$	27	28 22 $\frac{1}{2}$	89 59 $\frac{1}{2}$	10	9	28 24·6	90 00
8	<i>d</i>	011	34	26 51	56 26 $\frac{1}{2}$	20	16	26 51	56 26 $\frac{1}{2}$
9	<i>p</i>	$\bar{2}11$	1	29 51	53 55	—	—	28 24·6	56 48·9

Zu 5. War an keinem der Kristalle ausgebildet.  
 Zu 9. Also fraglich.  
 1 Ausgangswerte der Rechnung.

Die Buchstabenbezeichnung wurde analog derjenigen Sansoni's in seiner Originalarbeit gewählt, da die Änderung desselben im Referat leicht Verwechslungen hervorrufen kann.

*a* war meist breit ausgebildet, ihm zunächst kam *c*, *o* wurde nicht an allen Kristallen beobachtet, *e* nur an zweien,



$p$  mit nur einer Fläche an einem Kristalle. Vor der Kenntnis von Sansoni's Arbeit war für die Berechnung eine andere Aufstellung gemacht worden, um die große Annäherung an die rhombische Symmetrie darzulegen.

Nach dieser erhalten die Flächen folgende Indices:

$$b \equiv 010, a \equiv 100, c \equiv \bar{1}01, e \equiv \bar{3}01$$

$$o \equiv 101, d \equiv \bar{1}11, m \equiv 110, p \equiv 111.$$

Danach sind die Achsenelemente:

$a = 1.4203$	$\lg a = 0.15238$	$\lg a_0 = 0.28109$	$\lg p_0 = 9.71891$	$a_0 = 1.9103$	$p_0 = 0.5235$
$c = 0.7435$	$\lg c = 9.87129$	$\lg b_0 = 0.12871$	$\lg q_0 = 9.87122$	$b_0 = 1.3450$	$q_0 = 0.7434$
$\mu_{180-\beta} = 89^\circ 00' / 2'$	$\lg h$ $= \lg \sin \mu = 9.99993$	$\lg e$ $= \lg \cos \mu = 8.23874$	$\lg \frac{p_0}{q_0} = 9.84769$	$h = 0.9998$	$e = 0.0173$

In Sansoni's Aufstellung:

$a = 1.5916$	$a' = 1.5954$	$p_0 = 0.46713$
$c = 0.7435$	$c' = 0.7415$	$q_0 = 0.66336$
$\mu = 63^\circ 09'$	$\mu'_\beta = 62^\circ 47'$	$\frac{p_0}{q_0} = 0.70418$

$a', c', \mu'$  sind die von Sansoni berechneten Werte.

Die Tabelle der Positionswinkel ist:

Nr.	Buchstabe	Symbol	$\varphi$	$\rho$	$\xi_0$	$\eta_0$	$\xi$	$\eta$	$\left(\frac{x}{y} \text{ für Prismen}\right)$	$y'$	$d'$
1	<i>b</i>	010	0°	90°00'	0°00'	90°00'	0°00'	90°00'	0	∞	∞
2	<i>a</i>	100	90°00'	90°00	90°00	0°00	90°00	0°00	∞	0	∞
3	<i>c</i>	001	90°00	26 51	26 51	0°00	26 51	0°00	0.5062	0	0.5062
4	<i>n</i>	110	35 09.2	90°00	90°00	90°00	35 09.2	54 50.8	0.7042	—	∞
5	<i>m</i>	210	54 37.4	90°00	90°00	90°00	54 37.4	35 22.6	1.4084	—	∞
6	<i>e</i>	201	90°00	57 13.7	57 13.7	0°00	57 13.7	0°00	1.5534	0	1.5534
7	<i>o</i>	201	90°00	28 24.6	28 24.6	0°00	28 24.6	0°00	—0.5409	0	0.5409
8	<i>d</i>	011	34 15	41 58.3	41 58.3	36 37.9	22 06.6	33 33½	0.5602	0.7435	0.8995
9	<i>p</i>	211	—36 02.1	42 35.9	28 24.6	36 37.9	—23 27.9	33 11.1	0.5409	0.7435	0.9195

Endlich sei noch eine Zusammenstellung einiger berechneter Kantenwinkel nebst den Messungen und Berechnungen Sansoni's gegeben.

Kantenwinkel.

Buchstabe	Symbol	Hlawatsch berechnet	Sansoni berechnet	Sansoni gemessen
$a:c$	100:001	63° 09'	62° 47'	62° 54'
$a:e$	100:201	32 46·3	32 40	32 44
$a:d$	100:011	67 53·4	—	67 33
$b:n$	010:110	35 09·2	(35 10 $\frac{1}{2}$ )	—
$c:o$	001: $\bar{2}$ 01	55 15·6	55 11	55 15
$c:n$	001:110	74 55·6	74 43	74 06
$o:n$	$\bar{2}$ 01:110	74 06·1	—	—
$d:d'$	011:0 $\bar{1}\bar{1}$	67 07	—	66 48
$d:o$	011: $\bar{2}$ 01	61 39·1	61 32	61 39
$d:n$	011:110	48 02·1	47 56	48 03 $\frac{1}{2}$
$d:n'$	011: $\bar{1}\bar{1}$ 0	76 23·6	—	—
$p:p'$	$\bar{2}$ 11: $\bar{2}$ $\bar{1}$ 1	66 22·2	—	—

Auffallend ist die Annäherung von Sansoni's gemessenen Winkeln an die neu berechneten, gegenüber seinen Berechnungen. Vielleicht liegt bei 001:110 eine Verwechslung vor.

Die Spaltbarkeit nach 201 war nicht bemerkt worden, die optischen Eigenschaften stimmten bis auf die Farben, indem die mir vorliegenden Kristalle weiß waren.

Ätzversuche mit Alkohol ergaben auf 100 monosymmetrische Figuren; die Kristalle gehören somit wahrscheinlich der prismatischen Klasse des monoklinen Systems an.«

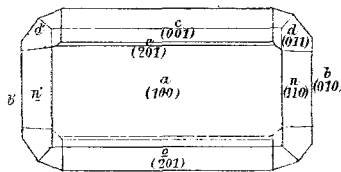


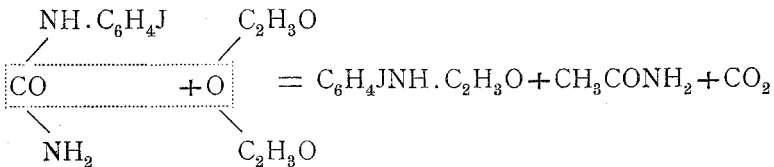
Fig. 1.

Wie schon v. Pechmann und Schmitz<sup>1</sup> gefunden haben, entsteht aus Diphenylharnstoff, bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, Acetanilid, wobei von Anfang an Kohlensäureentwicklung auftrat.

Ein Versuch, den ich in dieser Richtung anstellte, indem die Acetylierung des Parajodphenylharnstoffs so vorgenommen wurde, daß eventuell entweichende Kohlensäure aufgefangen werden konnte, zeigte denn auch, daß schon bei Beginn des Erwärmens mit Essigsäureanhydrid reichlich Kohlensäure entwich. Die Gasentwicklung ist in 2 bis 3 Stunden vollständig beendet, was zugleich den Endpunkt der Reaktion anzeigt.

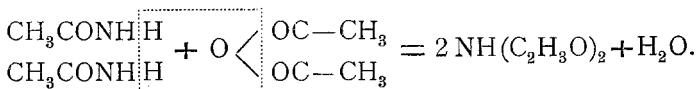
Der zu diesem Zwecke durchgeführte quantitative Versuch wurde analog der Kohlensäurebestimmung in Mineralien ausgeführt und die entweichende Kohlensäure in gewogenen Natronkalkröhren aufgefangen.

6·54 g Jodphenylharnstoff lieferten bei zweistündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid 1·0031 g Kohlensäure. Nimmt man die folgende Reaktionsgleichung an,



so entstünden aus 262 g des Harnstoffes 44 g Kohlensäure, das entspricht 16·79 %, während durch den Versuch 15·34 % tatsächlich gefunden wurden.

Nach obiger Gleichung entsteht außer dem *p*-Jodacetanilid und Kohlensäure auch noch Acetamid, welches aber durch den Überschuß an Essigsäureanhydrid in das Diacetamid übergeführt wird.<sup>2</sup>

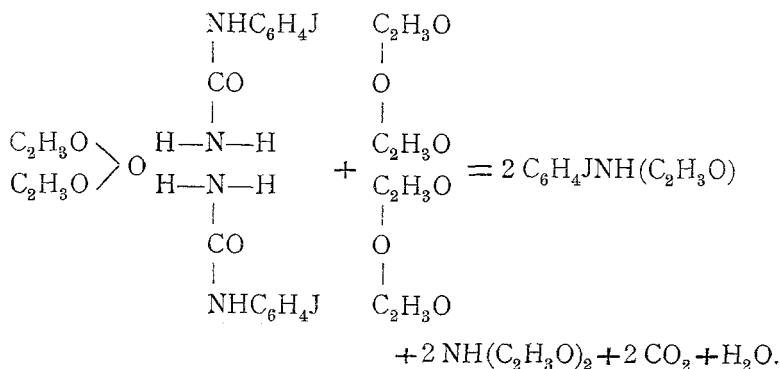


<sup>1</sup> Berl. Ber., 31, 337.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 23, 2395 ff.

Es wurde nun versucht, auch dieses zu isolieren und nach der Vorschrift von Hentschel verfahren.<sup>1</sup> Hierbei konnte eine kleine Menge eines bei 78° schmelzenden Körpers erhalten werden, der die Eigenschaften des Diacetamids zeigte.

Es läßt sich demnach der Gesamtverlauf des Prozesses durch folgendes Formelbild darstellen:



Da bei der Einwirkung von Kaliumcyanat auf Parajodanilin der Parajodphenylharnstoff erhalten worden war, wurde versucht, in analoger Weise den Ortho- und Metajodphenylharnstoff aus den dazugehörigen Aminen darzustellen.

### Darstellung des Orthojodphenylharnstoffs aus Orthojodanilin.

Das Orthojodanilin wurde durch Reduktion des *o*-Nitrojodbenzols erhalten. Nach F. Ullmann<sup>2</sup> diazotiert man *o*-Nitranilin und läßt die Lösung des so erhaltenen Diazokörpers in eine auf 40° C. erwärmte Jodkaliumlösung einfließen. Das *o*-Nitrojodbenzol scheidet sich beim Erkalten als fester brauner Kristallkuchen ab.

Das *o*-Nitrojodbenzol wird nun mit der zehnfachen Menge Eisenvitriollösung, der man bis zum deutlichen Geruch nach Ammoniak Salmiakgeist zusetzt, durch acht- bis zehnstündiges

<sup>1</sup> Berl. Ber. 23, 2395 ff.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 29, 1880.

Digerieren am Wasserbade reduziert.<sup>1</sup> Man zieht das entstandene *o*-Jodanilin mit Äther aus und reinigt es durch Destillation im Dampfströme. Es bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 57°.

45 g vom dem so erhaltenen *o*-Jodanilin wurden in 60 g Eisessig gelöst und unter Wasserkühlung 80 g Kaliumcyanat eingetragen. Der ausgeschiedene Kristallbrei wurde im Dampfströme zur Vertreibung nicht angegriffenen Amins destilliert und der Rückstand nach dem Absaugen aus Wasser umkristallisiert.

Man erhält nach zweimaliger Kristallisation rechtwinkelige, das Licht parallel der Längsrichtung auslöschende Nadeln vom Schmelzpunkt 197 bis 198° C. Die Ausbeute beträgt 88% der theoretischen.

Der *o*-Jodphenylharnstoff löst sich in Wasser und Alkohol sowie in Aceton ziemlich leicht, schwer in Äther oder Benzol; bei der Analyse gab er folgende Zahlenwerte:

- I. 0·1984 g des bei 100° getrockneten Produktes lieferten bei der Verbrennung 0·2341 g Kohlensäure und 0·0481 g Wasser.
- II. 0·1511 g Substanz gaben 14·3 *cm*<sup>3</sup> Stickstoff bei einem Barometerstand von 742 *mm* und 19° C.
- III. 0·2111 g lieferten 0·1898 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_7H_7N_2OJ$
C . . . . .	32·19	—	—	32·06
H . . . . .	2·69	—	—	2·67
N . . . . .	—	10·80	—	10·69
J . . . . .	—	—	48·58	48·48

Der so erhaltene *o*-Jodphenylharnstoff wurde nun mit dem zehnfachen Gewicht Essigsäureanhydrid 3 Stunden gekocht und weiter genau so verfahren, wie es bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf *p*-Jodphenylharnstoff der Fall war.

<sup>1</sup> *Gazetta chimica*, XVII, 187.

Nach zweimaliger Kristallisation aus Wasser erhält man rechteckige, vermutlich monokline Kristalle, gestreckt zu der Orthoachse, das Licht gerade auslöschend, vom Schmelzpunkt 109 bis 110° C.

Dieser Schmelzpunkt stimmt mit dem von Körner und Wender<sup>1</sup> für das *o*-Jodacetanilid angegebenen überein und bestätigte auch die Stickstoffbestimmung die Identität, indem 0·1892 g Substanz 9·2 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 730 mm und 17° C. lieferten.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> NOJ
N .....	5·50	5·37

### Darstellung von *m*-Jodphenylharnstoff aus *m*-Jodanilin.

*m*-Jodphenylharnstoff wurde synthetisch aus *m*-Jodanilin dargestellt, welches man auf dieselbe Weise wie das *o*-Jodanilin durch Reduktion des *m*-Nitrojodbenzols<sup>2</sup> mit Eisenvitriol in ammoniakalischer Lösung erhält.

40 g des *m*-Jodanilins wurden in 60 g Eisessig gelöst und 70 g Kaliumcyanat zugefügt. Darauf wurde das unveränderte Amin mit Dampf abgetrieben und das Reaktionsprodukt durch wiederholte Kristallisation gereinigt. Die Ausbeute beträgt ungefähr 85% der theoretischen.

Metajodphenylharnstoff löst sich leicht in Alkohol, Aceton und Wasser. Aus letzterem umkristallisiert, bildet er rechteckige bis quadratische, das Licht schwach doppelbrechende Tafeln, welche bei 174° schmelzen. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz gab folgende Werte:

- I. 0·2011 g lieferten 0·2360 g Kohlensäure und 0·0489 g Wasser.
- II. 0·1826 g gaben 17·2 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 738 mm Barometerstand und 18° C.
- III. Aus 0·2371 g Substanz wurden 0·2132 g Jodsilber erhalten.

<sup>1</sup> Gazzetta chimica, XVII, 490.

<sup>2</sup> Liebig's Annalen, 303, 338.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_7N_2OJ$
	I.	II.	III.	
C.....	32·00	—	—	32·06
H.....	2·70	—	—	2·67
N.....	—	10·73	—	10·69
J.....	—	—	48·73	48·48

Die Acetylierung wurde genau so wie bei dem Para- und Orthoprodukt durchgeführt und war auch der Verlauf derselbe, indem Orthojodacetanilid erhalten wurde, welches, aus Wasser kristallisiert, rechteckige bis quadratische, das Licht schwach doppelbrechende Tafeln vom Schmelzpunkt  $119\cdot5^\circ C.$  bildet.

Bei der Stickstoffbestimmung wurden aus  $0\cdot1576 g$  Substanz  $7\cdot6 cm^3$  Stickstoff bei  $736 mm$  Barometerstand und  $19^\circ C.$  erhalten.

In 100 Teilen somit:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_8NOJ$
N.....	5·46		5·37

### Acetylprodukte des Ortho-Meta- und Parajodphenylharnstoffs.

Da, wie aus dem Voranstehenden hervorgeht, durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die einzelnen Jodphenylharnstoffe keine Acetylprodukte erhalten werden konnten, wurde zu deren Darstellung die Acetylierung mit Acetylchlorid in Pyridin versucht, welches Verfahren Walther<sup>1</sup> bei der Acetylierung des Phenylharnstoffs in Anwendung brachte, welches dort zu einem Monoacetylprodukt führte, selbst wenn auch ein Überschuß an Acetylchlorid genommen wurde.

#### 1. Darstellung des Acetyl-*p*-Jodphenylharnstoffs.

Es wurde wieder zuerst der Parajodphenylharnstoff der Acetylierung unterworfen und zu diesem Zwecke wie folgt verfahren.

15 g *p*-Jodphenylharnstoff wurden unter Erwärmen in 200 g Pyridin gelöst, die Lösung auf  $+2^\circ$  abgekühlt und

<sup>1</sup> Journ. f. prakt. Chemie, 59, 272.



darauf 15 g Acetylchlorid tropfenweise unter gutem Rühren zugefügt. Hierauf wurde eine Stunde auf dem siedenden Wasserbad erwärmt und die erkaltete Lösung in kaltes Wasser gegossen, wobei das Acetylprodukt fein kristallinisch ausfiel. Die Ausbeute betrug 90% der Theorie.

Durch Umkristallisieren aus 80prozentigem Alkohol oder aus Wasser wird das Acetylprodukt gereinigt. Aus Alkohol kristallisiert, bildet der Acetyl-*p*-Jodphenylharnstoff lange, säulen- bis dicktafelförmige Kristalle. Die Tafelfläche ist ein Rhomboid mit einem spitzen Winkel von ungefähr  $45\frac{1}{2}^\circ$ . Die Auslöschung gegen die vorherrschende Richtung beträgt ungefähr  $44^\circ$ , gegen die andere nahezu  $0^\circ$ .

Im spitzen Winkel des Rhomboids liegt  $\gamma'$ , im stumpfen Winkel  $\alpha'$ . Die Doppelbrechung ist sehr stark, die meisten Kristalle zeigen Weiß höherer Ordnung. Aus der Rhomboederfläche tritt keine optische Symmetrielinie aus, die Kristalle sind daher wahrscheinlich triklin. Zwillinge sind häufig, und zwar:

- a) Die Zwillingsebene ist die Rhomboidfläche.
- b) Die Zwillingssachse ist die kürzere Rhomboidkante, die Längsrichtung der beiden Individuen bilden einen Winkel von  $90^\circ$ .

Der Acetyl-*p*-Jodphenylharnstoff ist in Alkohol sehr leicht, in Wasser und Benzol schwerer und in Äther so gut wie ganz unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei  $248^\circ$  C., doch tritt schon bei  $224^\circ$  Braunfärbung und bei weiterem Erhitzen über den Schmelzpunkt Zersetzung ein.

Die Analyse des aus Alkohol kristallisierten Produktes gab folgende Werte:

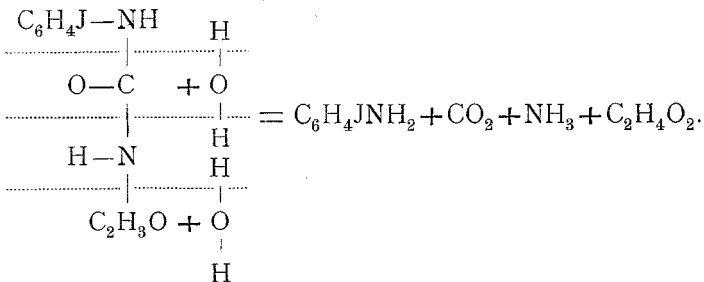
- I. 0·1525 g bei  $100^\circ$  C. getrockneter Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2012 g Kohlensäure und 0·0427 g Wasser.
- II. 0·1889 g gaben  $15\cdot2\text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $18^\circ$  C. und 746 mm Luftdruck.
- III. 0·3281 g lieferten bei der Halogenbestimmung 0·2520 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

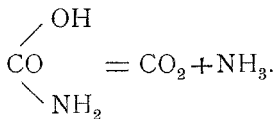
	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_9H_9N_2O_2J$
C.....	35·92	—	—	35·53
H.....	3·11	—	—	2·96
N.....	—	9·26	—	9·21
J.....	—	—	41·50	41·78

Die Acetylbestimmung nach Wenzel wurde versucht, dabei aber ein viel zu hohes, bei verschiedenen Versuchen voneinander abweichendes Resultat erhalten. Eine Untersuchung der vorgelegten Lauge ergab, daß dieselbe Kohlensäure absorbiert hatte. Es wurde nun auch der Inhalt des Destillierkolbens geprüft und konnte in dem Destillationsrückstand Ammoniak nachgewiesen werden. Auch zeigte derselbe nach Zusatz von Salzsäure und Natriumnitrit die Fähigkeit, mit »R-Salz« ( $\beta$ -naphtholdisulfosaures Natrium  $OH:SO_3H:SO_3H = 2:3:6$ ) oder  $\beta$ -Naphтол in alkalischer Lösung zu kuppeln.

Bei der Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure (2:1) mußte daher eine vollständige Zersetzung des Acetylproductes stattgefunden haben und es läßt sich diese auf Grund der gefundenen Zersetzungsprodukte durch folgende Gleichung darstellen:



Oder aber man könnte annehmen, daß zuerst Carbaminsäure entsteht, die in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt:



## 2. Darstellung des Acetyl-*o*-Jodphenylharnstoffs.

15 g *o*-Jodphenylharnstoff wurden in 200 g Pyridin gelöst und 15 g Acetylchlorid zugefügt. Nach dem Eingießen in kaltes Wasser scheidet sich das Acetylprodukt nicht sogleich, sondern erst nach zwölf- bis zwanzigstündigem Stehen in nahezu ganz reinen Kristallen ab.

Ausbeute 70 bis 80% der theoretisch möglichen.

Nach dem Umkristallisieren aus Wasser ist das Acetylprodukt rein und bildet dann lange Prismen, das Licht bald parallel, bald schief auslöschend, im letzteren Falle bildet  $\alpha'$  mit  $c$   $31^\circ$  (an Zwillingen nach 100 gemessen). Auf parallel auslöschenden Nadeln tritt eine stumpfe Bisektrix mit optisch-negativem Charakter aus. Die optische Achsenebene ist in der Längsrichtung, also 010 und das Kristallsystem monoklin.

Die Kristalle zeigen einen Schmelzpunkt von  $182^\circ$  C. In Alkohol und Wasser ist das *o*-Acetylprodukt ziemlich leicht löslich, schwerer in Benzol und fast gar nicht in Äther.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

- I. 0·2028 g bei  $100^\circ$  C. getrockneter Substanz lieferten 0·2599 g Kohlensäure und 0·0554 g Wasser.
- II. 0·1892 g gaben  $16\cdot4$   $cm^3$  Stickstoff bei 746 mm und  $19^\circ$  C.
- III. Aus 0·3677 g wurden 0·2820 g Jodsilber erhalten.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_9H_9N_2O_2J$
C.....	34·95	—	—	35·53
H.....	3·03	—	—	2·96
N.....	—	9·95	—	9·21
J.....	—	—	41·45	41·78

## 3. Darstellung des Acetyl-*m*-Jodphenylharnstoffs.

15 g *m*-Jodphenylharnstoff wurden in 150 g Pyridin gelöst und wie bei den vorhergehenden Vorschriften verfahren. Bei dem Eingießen in kaltes Wasser scheidet sich dieses Acetyl-

produkt sofort aus. Die Ausbeute beträgt 80 bis 85% der Theorie.

Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man lange, das Licht parallel der Längsrichtung =  $\alpha'$  auslöschende Prismen. In konvergentem Lichte sieht man, daß jenseits des Gesichtsfeldes eine spitze Bisektrix mit sehr kleinem Achsenwinkel austritt. Die Achsenebene steht senkrecht auf der Längsrichtung, diese ist also  $\beta$  und der optische Charakter positiv. Das Kristallsystem ist also monoklin mit Längserstreckung nach der Orthoachse oder rhombisch. In letzterem Falle ist die Tafelfläche eine Prismenfläche. Die Doppelbrechung ist schwächer wie bei dem Acetyl-*p*-Jodphenylharnstoff.

Acetyl-*m*-Jodphenylharnstoff schmilzt bei 201° C., ist in Alkohol leicht, schwerer in Wasser oder Benzol, in Äther hingegen kaum löslich. Bei der Analyse lieferte er folgende Resultate:

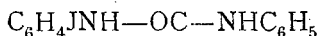
- I. 0·1906 g bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0·2531 g Kohlensäure und 0·0516 g Wasser,
- II. Aus 0·2746 g wurden 21·3 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 744 mm und 18° C. erhalten.
- III. 0·3239 g gaben bei der Halogenbestimmung 0·2518 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_9N_2O_2J$
	I.	II.	III.	
C.....	36·23	—	—	35·53
H.....	3·00	—	—	2·96
N.....	—	8·91	—	9·21
J.....	—	—	42·01	41·78

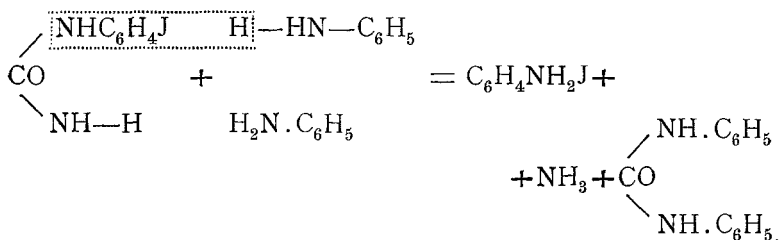
### Einwirkung von Anilin auf die Jodphenylharnstoffe.

In der Absicht, das Kondensationsprodukt



darzustellen, wurde *p*-Jodphenylharnstoff mit der zehnfachen Menge Anilin im siedenden Anilinbade erwärmt. Hierbei erfolgte Reaktion unter Austritt reichlicher Mengen von Ammoniak.

Die Untersuchung der Reaktionsmasse zeigte jedoch, daß nicht das erwartete Kondensationsprodukt entstanden war, sondern daß aus dem *p*-Jodphenylharnstoff unter Bildung von *p*-Jodanilin und Ammoniak Diphenylharnstoff entsteht. Der Prozeß läßt sich in folgender Weise darstellen:



Um das überschüssige Anilin, das entstandene Jodanilin und den gebildeten Diphenylharnstoff zu trennen, wurde wie folgt verfahren.

Das Reaktionsprodukt wurde im Wasserdampfströme destilliert. Hierbei geht das Anilin und das Parajodanilin über, während der Diphenylharnstoff im Destillationskolben zurückbleibt. Dem Destillate wurde Salzsäure zugesetzt, wobei die beiden Amine in ihre Chlorhydrate übergehen. Die Lösung beider wurde nun durch Eindampfen konzentriert. Bei darauffolgender Abkühlung scheidet sich das salzsaure *p*-Jodanilin als in Wasser schwerer löslich zuerst aus. Durch Zusatz von Ammoniak wurde die freie Base erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus Äther und Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum den Schmelzpunkt 63° zeigte.

Bei der Jodbestimmung ergab das so getrocknete *p*-Jodanilin folgenden Wert:

0·2191 g Substanz lieferten 0·2356 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NJ
J .....	58·11	57·99

Der Diphenylharnstoff wurde zweimal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, worauf er den richtigen Schmelzpunkt von 235° C. zeigte und sich als jodfrei erwies.

Die Elementaranalyse der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab:

- I. 0·1719 g lieferten 0·4647 g Kohlensäure und 0·0898 g Wasser.  
 II. 0·1395 g Substanz gaben 16·1  $cm^3$  Stickstoff bei 738 mm und 15° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{13}H_{12}N_2O$
C . . . . .	73·70	—	73·59
H . . . . .	5·80	—	5·66
N . . . . .	—	13·29	13·20

Es wurde nun auch der Ortho- und Metajodphenylharnstoff derselben Reaktion unterworfen, wobei jedesmal Ammoniak austrat und das entsprechende Amin neben Diphenylharnstoff entstand, welcher letzterer durch seinen richtigen Schmelzpunkt von 235° C. erkannt und identifiziert wurde.

In Kürze zusammengefaßt, ergibt sich aus vorliegender Arbeit folgendes:

Bei der Einwirkung von Jod in statu nascendi auf Monophenylharnstoff entsteht aus letzterem *p*-Jodphenylharnstoff.

Aus dem Ortho- und Metajodanilin erhält man leicht mit Hilfe von Kaliumcyanat die Ortho- und Metajodphenylharnstoffe.

Bei der Einwirkung von siedendem Essigsäureanhydrid entstehen aus den jodierten Harnstoffen die Jodacetanilide, bei der Einwirkung von siedendem Anilin erfolgt in jedem Falle Bildung von Diphenylharnstoff.

Durch Behandlung der in Pyridin gelösten Harnstoffe mit Acetylchlorid entstehen die Monoacetylprodukte derselben.

Indem ich mir weitere Mitteilungen auf diesem Gebiete wie über Nitroprodukte der Jodphenylharnstoffe und deren Reduktionsprodukte sowie über Chlorphenyl- und Jodtolylharnstoffe vorbehalte, sei es mir gestattet, Herrn Dr. Böck für seine Anregung zu danken. Herrn Dr. Hlawatsch, welcher die Freundlichkeit hatte, die Messungen der Kristalle des *p*-Jodacetanilids vorzunehmen sowie die beschriebenen Produkte auf ihre optischen Eigenschaften zu untersuchen, sei auch an dieser Stelle der Dank ausgesprochen.

---