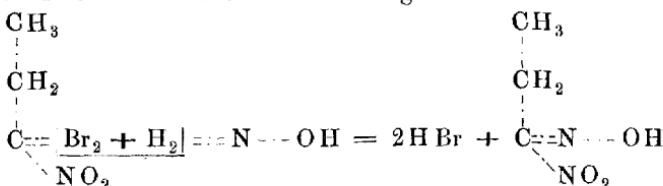


bei Zimmertemperatur 2 Tage lang stehen. Das Dibromnitroäthan war zum grössten Theil verschwunden. Die Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt, und der ätherischen Lösung, welche neben der Nitrolsäure die kleine Menge unangegriffenen Dibromids enthielt, die Säure durch Schütteln mit Natronlauge entzogen. Die tiefrote Natronlösung, durch Ansäuern entfärbt, gab nunmehr an Aether die Nitrolsäure ab, welche nach einmaligem Umkristallisiren schemisch rein war. Dieselbe kristallisierte in den uns wohl bekannten, lichtgelben, zolllangen Prismen; durch Beobachtung aller ihrer so charakteristischen Eigenschaften, Löslichkeitsverhältnisse, Geschmack, Schmelzpunkt  $60^{\circ}$  C. (unter gleich darauf eintretender Zersetzung und Gasentwickelung), Farbe der Alkalilösungen, Zersetzung mit Schwefelsäure unter Entwicklung von Stickoxydulgas, wurde die unzweideutige Identität mit der früher aus Nitropropan und salpetriger Säure erhaltenen Säure erkannt. Die Reaction drücken wir durch die Gleichung:



aus. Die Ausbeute an Propylnitrolsäure war geringer wie bei dem analogen Versuche in der Aethanreihe. Wir erhielten nur gegen 20 pCt. der theoretischen Menge, während seiner Zeit aus Dibromnitroäthan 32 pCt. der berechneten Quantität Aethylnitrolsäure erhalten wurden. Es hat dies wohl seinen Grund in der grösseren Zersetbarkeit der Propylnitrolsäure, welche bei den verschiedenen Reactionen noch leichter, als es bei der Aethylnitrolsäure der Fall ist, unter Abspaltung kohlenstofffreier Stickstoffverbindungen in die correspondirende Fettsäure (Propionsäure) übergeht.

### 113. W. Michler: Ueber mehrfach substituirte Harnstoffe. (Erste Mittheilung.)

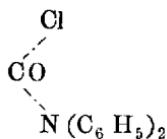
(Eingegangen am 11. Nürz; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einer früheren Notiz „über vierfach substituirte Harnstoffe“ habe ich erwähnt, dass Chlorkohlenoxyd auf Diphenylamin unter Bildung eines Chlorides leicht einwirkt. (Diese Berichte VIII, 1664.)

Die Darstellung dieses Körpers gelingt sehr leicht. Man löst Diphenylamin in Chloroform und leitet in die Lösung so lange Chlorkohlenoxyd ein, bis die Masse nach einigem Stehen noch stark den Geruch des Gases zeigt. Die Reaction verläuft bei langsamem Gas-

strom sehr rubig; ohne merkbare Temperaturerhöhung wird das Chlor-kohlenoxyd absorbirt, während sich salzaures Diphenylamin ausscheidet. Nach beendigter Reaction wird von dem salzauren Salz abfiltrirt und das Chloroform verdunstet. Es hinterbleibt ein etwas bläulich gefärbter Rückstand, der nach mehrmaligem Umkristallisiren aus Alkohol in hübschen weissen Blättchen erhalten wird.

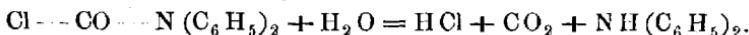
Die Analyse gab Zahlen, welche zu der Formel:



führen.

	Berechnet.	Gefunden.
Cl	15.84 pCt.	15.25 pCt.
N	6.05 pCt.	5.64 pCt.

Beim Erhitzen mit alkoholischem Kalihydrat giebt die Verbindung Chlorkalium, Diphenylamin und Kaliumcarbonat.



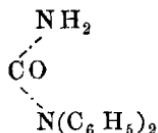
**Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Diphenylharnstoffchlorid. — Unsymmetrischer Diphenylharnstoff.**

Vermischt man das eben erwähnte Diphenylharnstoffchlorid mit alkoholischem Ammoniak, so erstarrt die vorher klare Lösung zu einem dicken Krystallbrei. Zur Vollendung der Reaction wurde noch ca. eine halbe Stunde lang auf 100° erhitzt.

Höheres Erhitzen ist durchaus zu vermeiden, da sonst leicht die weiter unten beschriebene Spaltung eintritt.

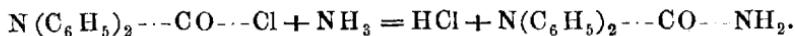
Nach dem Erkalten findet sich die Röhre mit hübschen, langen Krystallnadeln durchzogen, welche nach dem Verdunsten des Alkohols und Auswaschen mit Wasser den Schmelzpunkt 189° (uncorr.) zeigen; dieser blieb auch nach mehrmaligem Umkristallisiren aus Alkohol constant. Die Substanz giebt, wie die Diphenylaminderivate im Allgemeinen, beim Erwärmen mit Schwefelsäure eine schöne blaue Lösung.

Die damit ausgeführten Analysen stimmen für einen Diphenylharnstoff von der Formel:



	Berechnet.	Gefunden.
C	73.58 pCt.	73.62 pCt.
H	5.66 pCt.	5.85 pCt.

Die Substanz ist also dem Carbanilid (Schmelzp. 235°) isomer und stellt den unsymmetrischen Diphenylharnstoff dar. Sie entsteht nach der Gleichung:

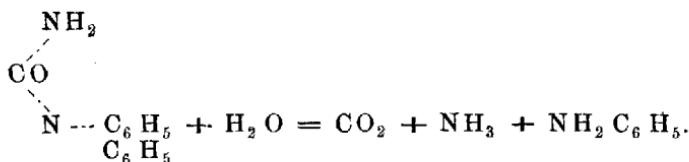


Bei der Destillation mit festem Kalihydrat wird der Körper glatt gespalten in Dephenylamin, Kohlensäure und Ammoniak. Die Destillationsprodukte wurden in mit Salzsäure angesäuertes Wasser geleitet, und das Ammoniak mittelst der Nessler'schen Reagenz und mit salpetersaurem Quecksilberoxyd nachgewiesen; das aus der erhitzen Flüssigkeit ausgeschiedene Diphenylamin zeigte den richtigen Schmelzpunkt.

Aehnlich wirkt Ammoniak bei höherer Temperatur zersetzend auf Diphenylharnstoff ein. Als derselbe mit überschüssigem Ammoniak einige Stunden auf 150° C. erhitzt wurde, resultirte ein Körper, der bei 54° C. schmolz und sich bei der Analyse, sowie in seinen Reaktionen als Diphenylamin erwies.

	Berechnet.	Gefunden.
C	85.20 pCt.	85.36 pCt.
H	6.50 pCt.	6.83 pCt.

Die Reaction verläuft in folgendem Sinne:

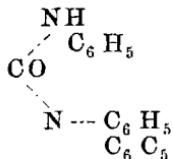


#### Einwirkung von Anilin auf das Chlorid. Triphenylharnstoff.

Erhitzt man das Harnstoffchlorid in Chloroform gelöst mit zwei Molekülen Anilin etwa eine halbe Stunde lang auf 130° C., so findet ebenfalls Reaction statt. Das Umsetzungsprodukt wird von Chloroform befreit, mit Wasser und Salzsäure gewaschen, wobei sich ein fester Körper ausscheidet, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen weissen Nadeln erhalten wird.

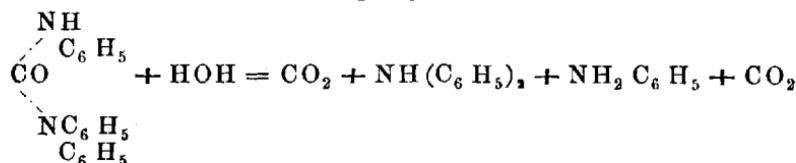
Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 136° C. (uncorr.) Auch diese Substanz gibt beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine intensiv blau gefärbte Lösung.

Die Analysen führen zu der Formel des Triphenylharnstoffs:



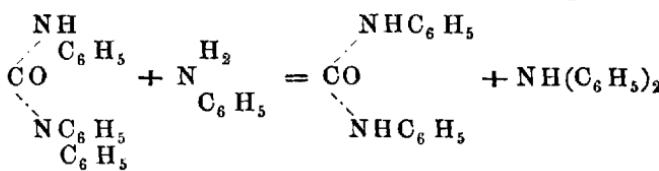
	Berechnet.	Gefunden.
C =	79.17 pCt.	78.80 pCt.
H =	5.52 pCt.	5.40 pCt.
N =	9.72 pCt.	9.82 pCt.

Bei der Destillation mit festem Kalihydrat spaltet sich der Körper in Anilin, Kohlensäure und Diphenylamin:



Die Zersetzungprodukte wurden in salzsäurehaltiges Wasser geleitet und das gebildete Diphenylamin als solches durch den richtigen Schmelzpunkt erkannt, während das Anilin durch die Chlorkalkreaktion, sowie mit alkoholischem Kali und Chloroform nachgewiesen wurde.

Beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin auf  $150^{\circ}$  resultirte ein in Alkohol schwer löslicher Körper, welcher den Schmelzpunkt  $230^{\circ}\text{C}$ . zeigte und nach einer Analyse, sowie durch seine Reactionen sich als Carbanilid erwies. Die Reaction verläuft also in folgendem Sinne:



	Berechnet.	Gefunden.
C =	73.58 pCt.	73.17 pCt.
H =	5.66 pCt.	5.89 pCt.

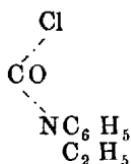
Aehnlich wirkt auch Diphenylharnstoffchlorid auf Toluidin und Pseudotoluidin ein unter Bildung dreifach substituierter Harnstoffe, worüber nächstens nähere Mittheilung folgen wird.

#### Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aethylanilin. Phenyläthylharnstoffchlorid.

Leitet man Chlorkohlenoxydgas in mit  $\text{CHCl}_3$  verdünntes Aethylanilin, so erstarrt die Flüssigkeit nach einem Stehen zu einem Krystallbrei. Nach dem Verdunsten des Chloroforms wird das überschüssige Aethylanilin mit Salzsäure entfernt und es hinterbleibt ein violett gefärbter Körper, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und Abpressen zwischen Filtrirpapier in kleinen, weissen Nadeln erhalten wird.

Der Körper besitzt einen angenehmen Geruch und schmilzt bei ca.  $52^{\circ}\text{C}$ . (uncorr.)

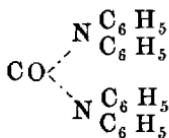
Die Analyse gab dem Körper, welcher sich bei der Prüfung chlorhaltig erwies, die Formel:



	Berechnet.	Gefunden.
C =	58.8 pCt.	59.3 pCt.
H =	5.44 pCt.	5.11 pCt.

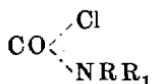
Auch dieses Chlorid giebt mit Ammoniak, Anilin und Aethylanilin substituirte Harnstoffe, deren Untersuchung mich noch beschäftigt.

Der vierfach phenylirte Harnstoff:



welchen ich aus dem Diphenylharnstoffchlorid und Diphenylamin bereits rein erhalten und analysirt habe (Schmp. 183°) und welcher gut kry-stallisiert, ist ebenfalls in Untersuchung.

Aus dem Mitgetheilten erhellst eine interessante Verschiedenheit zwischen dem Verhalten der fetten und der aromatischen secundären Amine gegen Phosgen. Während das Diäthylamin direkt in Tetra-äthylharnstoff übergeht, werden die aromatischen Vertreter dieser Klasse von Aminen nur in Chloride der Formel:



übergeführt.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

#### 114. W. Michler: Zur Synthese organischer Säuren mittelst Chlorkohlenoxyd.

(Eingegangen am 11. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Gelegentlich meiner Versuche über Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Amine habe ich auch das Verhalten dieses Gases gegen Dimethylanilin geprüft.

Chlorkohlenoxyd wurde in einer Röhre mittelst einer Kältemischung condensirt und in die Flüssigkeit Dimethylanilin eingetragen, so dass erstere noch im Ueberschuss vorhanden war. Hierauf wurde das Rohr zugeschmolzen und etwa eine Stunde lang auf 50° C. erwärmt. Die Reaction gelingt übrigens, wenn auch weniger rasch, bei gewöhnlicher Temperatur.