

tenden Luftraum jede Schimmelbildung und Fäulniss-erscheinung ausgeschlossen ist.

Ich bin fest überzeugt, dass man Fleisch und andere leicht faulende und veränderliche Substanzen in einer Schwefelkohlenstoff-Atmosphäre sehr lange conserviren kann; und wenn, wie es mir nach verschiedenen Versuchen nicht unwahrscheinlich erscheint, sich das Fleisch etc. zum Genusse eignet, dann wäre diese so leicht ausführbare Conservirungsmethode für den Transport von Lebensmittel, für die Approvisionirung von Städten, für die Verproviantirung von Festungen u. s. w. von ganz ausserordentlichem Werthe. Schliesslich bemerke ich noch bezüglich der Anwendung des Schwefelkohlenstoffes als Desinfectionsmittel, dass durch die von Hrn. Grethe und mir empfohlenen xanthogensauren Alkalien eine dauernde Quelle von reinem Schwefelkohlenstoff in jedem Boden eröffnet werden kann.

Wien, Chem. Laborator. der k. k. Hochschule für Bodencultur, den 6. Mai 1876.

194. W. Michler: Ueber mehrfach substituirte Harnstoffe.

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 11. Mai.)

**Einwirkung des Diphenylharnstoffchlorids auf
Diphenylamin.**

— Tetraphenylharnstoff. —

Zur Darstellung dieses Harnstoffs, den ich schon in meiner letzten Mittheilung kurz beschrieb, und den auch Willm und^z Girard¹⁾ vermuthen, erhalten zu haben, wurden etwas mehr als zwei Moleküle Diphenylamin mit einem Molekül Harnstoffchlorid im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden lang auf ca. 200—220° erhitzt. Das Einwirkungsprodukt wurde hierauf mit Chloroform versetzt und das überschüssige Diphenylamin mit trockenem Salzsäuregas gefällt. Nach dem Verdunsten der Chloroformlösung blieb der gebildete Harnstoff noch mit einem rothen Farbstoff behaftet in kleinen Krystallen zurück. Durch Waschen mit kaltem Alkohol wird derselbe in weissgelben Kryställchen erhalten. Derselbe löst sich leicht in kochendem Alkohol und schmilzt bei 183° C. (uncorr.).

Die Analysen ertheilen dem Körper die Formel des Tetraphenylharnstoffs:

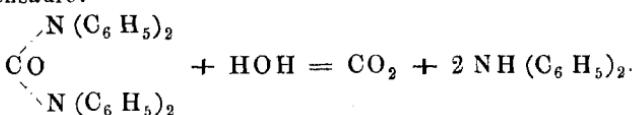
¹⁾ Willm und Girard, Centralblatt 1876, S. 269, aus Bull. Soc. Chim. Paris N. S. 25, 248.

	N (C ₆ H ₅) ₂	
CO		
	N (C ₆ H ₅) ₂	
Berechnet.	Gefunden.	

H 5.5 pCt. 5.70 pCt.

C 82.42 - 82.9 -

Beim Erhitzen mit Salzsäure (1.12 spec. Gew.) im zugeschmolzenen Rohr auf 250° spaltet sich derselbe glatt in Diphenylamin und Kohlensäure:



Beim Oeffnen der Röhre war starker Druck in derselben. Das entweichende Gas wurde durch Einleiten in Baryhydrat als Kohlensäure erkannt und das gebildete Diphenylamin durch den richtigen Schmelzpunkt als solches charakterisiert.

Einwirkung des Diphenylharnstoffchlorids auf Diäthylamin.

— Unsymmetrischer Diphenyldiäthylharnstoff. —

Bringt man Diäthylamin mit dem Harnstoffchlorid zusammen, so ist die Einwirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig. Dessenhalb wurde das Harnstoffchlorid in einem Kölbchen mit Rückflusskübler in Chloroform gelöst und in die Lösung unter Abkühlung allmählig ein Ueberschuss von wasserfreiem Diäthylamin eingetragen, so dass auf ein Molekül Harnstoffchlorid etwas mehr als zwei Moleküle Diäthylamin kamen. Die Reaction geht nach einiger Zeit lebhaft vor sich; zur Beendigung derselben wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Entfernung des Chloroforms wurde das Reactionsprodukt mit Wasser gewaschen und der unlösliche Harnstoff aus Alkohol umkristallisiert.

Derselbe besitzt einen eigenthümlichen Geruch, löst sich leicht in Alkohol und bildet kleine blättrige Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 54° C. liegt.

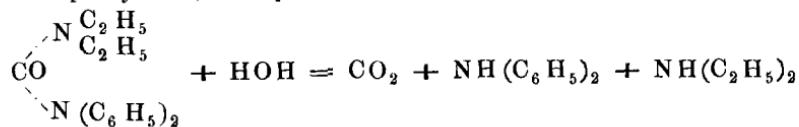
Die Verbrennung ertheilt dem Körper die Formel eines Diphenyldiäthylharnstoffs

	N C ₂ H ₅	
CO		
	N C ₆ H ₅	
Berechnet.	Gefunden.	

C 76.11 pCt. 76.13 pCt.

H 7.46 - 7.93 -

Bei der Destillation mit Kalihydrat spaltet sich der Körper glatt in Diphenylamin, Diäthylamin und Kohlensäure:



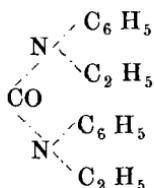
Ein mit diesem isomerer Harnstoff wird erhalten durch

Einwirkung von Aethylphenylharnstoffchlorid auf Aethylanilin.

— Symmetrischer Diphenyläthylharnstoff. —

Zur Darstellung dieses Körpers wurde Aethylanilin mit Phosgen-gas gesättigt und das so gebildete Aethylphenylharnstoffchlorid, das in einer früheren Mittheilung beschrieben ist, mit dem gleichen Volumen Aethylanilin versetzt und das Gemisch einige Stunden auf ca. 130° erhitzt. Das Reactionsprodukt wurde hierauf mit Wasser und Salzsäure gereinigt und der darin unlösliche Harnstoff aus Alkohol umkristallisiert, woraus er sich beim Verdunsten in hübschen Krystallen ausscheidet, deren Schmelzpunkt bei 79° C. liegt.

Die Verbrennung lieferte die Zahlen des Diäthyl-diphenyl-harnstoffs:



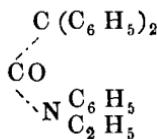
	Berechnet.	Gefunden.
C	76.11 pCt.	75.82 pCt.
H	7.46 -	7.60 -

Einwirkung von Diphenylharnstoffchlorid auf Aethyl-anilin.

— Triphenyläthylharnstoff. —

Zur Darstellung dieses Körpers wurde ein Molekül Harnstoffchlorid mit etwas mehr als zwei Molekülen Aethylanilin einige Zeit auf 130° erhitzt. Die weitere Behandlung und Reinigung des Produkts geschieht auf dieselbe Weise wie sie bei den früher beschriebenen Harnstoffen vorgenommen wurde. Durch Waschen mit Salzsäure und Wasser und Umkristallisiren aus Alkohol wird der Körper in Form kleiner Nadeln erhalten.

Die Verbrennung lieferte Zahlen, welche für einen Triphenyl-äthylharnstoff sprechen:



	Berechnet.	Gefunden.
C	79.16 pCt.	79.52 pCt.
H	5.5 -	5.80 -

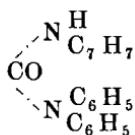
Charakteristisch ist das Verhalten der Harnstoffe, welche die Gruppe $\text{N} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ enthalten gegen concentrirte Schwefelsäure, indem sie mit derselben noch die charakteristische Blaufärbung des Diphenylamins zeigen; so geben alle soeben beschriebenen vierfach substituirten Harnstoffe mit alleiniger Ausnahme des symmetrischen Diphenyldiäthylharnstoffs, welcher 2 Mal die Gruppe $\text{N} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ enthält, sowie der unsymmetrische Diphenyl- und der Triphenylharnstoff diese charakteristische Reaction.

In analoger Weise wie Anilin auf das Harnstoffchlorid einwirkt, wirkt auch Toluidin unter Bildung dreifach substituirter Harnstoffe. Ich habe mit Hrn. H. Scheure hierüber Versuche angestellt.

Einwirkung von Toluidin auf das Diphenylharnstoffchlorid.

— Diphenyltolylharnstoff. —

Die Darstellung dieses Körpers wird in analoger Weise ausgeführt, wie dies früher für die Einwirkung von Anilin auf Harnstoffchlorid beschrieben wurde. Es wurden 2 Mol. Paratoluidin mit 1 Mol. Harnstoffchlorid in Chloroform gelöst und das Gemisch ca. eine halbe Stunde auf 130°C . erhitzt. Nach dem Reinigen auf die früher schon mehrfach angegebene Weise wurde der dreifach substituirte Harnstoff durch Umkristallisiren aus Alkohol in hübschen, weissen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 130°C . (uncorr.) liegt. Die Kohlen- und Wasserstoffbestimmung ertheilt dem Körper die Formel des Diphenyltolylharnstoffs:



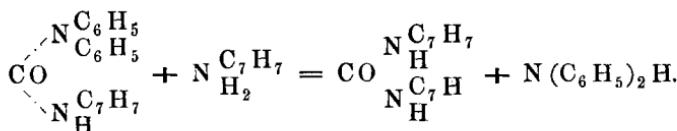
	Berechnet.	Gefunden.
C	79.43 pCt.	79.82 pCt.
H	5.96 -	6.20 -

Bei der Darstellung dieses Körpers ist höheres oder längeres Erhitzen ebenfalls zu vermeiden, da sonst leicht ähnliche Umsetzungen

wie sie bei dem Di- und Triphenylharnstoff beschrieben wurden, stattfinden.

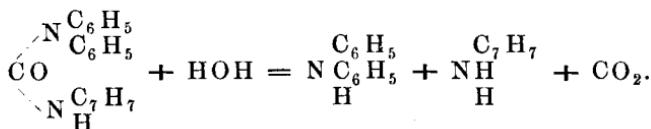
Als nämlich das obige Gemisch von Toluidin und Diphenylharnstoffchlorid mit einem Ueberschuss von Toluidin mehrere Stunden auf 130° erhitzt wurde, resultirte ein in Alkohol schwer löslicher Körper, dessen Schmelzpunkt bei 256° C. lag.

Nach den früher gefundenen Resultaten war zu erwarten, dass dieser Körper Ditolylharnstoff repräsentirt, indem hierbei die Reaction in folgendem Sinne verläuft:



Um die Identität mit Ditolylharnstoff nachzuweisen, wurde derselbe durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in eine Lösung von Toluidin in Chloroform dargestellt. Der erhaltene Diparatolylharnstoff krystallisierte aus der alkoholischen Lösung ebenfalls in jenen verfilzten Nadeln, welche an demselben Thermometer bei ca. 256° C. schmolzen.

Durch Destillation mit Kalhydrat spaltet sich der Diphenyltolylharnstoff in Diphenylamin, Toluidin und Kohlensäure.



Auch Orthotoluidin wirkt in ähnlicher Weise auf das Harnstoffchlorid ein. Es bilden sich jedoch nebenbei immer Harze, welche von dem Harnstoff etwas schwer zu entfernen sind. Da uns momentan kein absolut reines Orthotoluidin zu Gebot stand, sondern dasselbe noch mit etwas Paratoluidin verunreinigt war, so haben wir den isomeren Harnstoff nicht näher untersucht. Wir haben nun beobachtet, dass er sich unter ähnlichen Bedingungen bildet und ferner ebenfalls beim Erhitzen mit überschüssigem Pseudotoluidin auf höhere Temperatur eine ähnliche Umsetzung erleidet wie sein Isomerer.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.