

Auch die derbe Modification zeigt die charakteristische Färbung mit Natronlauge.

Was die dritte in Büschelform auftretende Modification anbelangt, so tritt sie in zu geringer Menge auf und es ist ihre Reinigung mit grossen Schwierigkeiten verbunden, als dass sie einer näheren Untersuchung hätte unterzogen werden können.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

26. L.Gattermann und G.Schmidt: Darstellung von Harnstoffchloriden und Isocyan säureäthern.

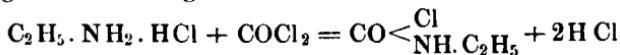
[Eingegangen am 14. Januar].

Während das Phenylisocyanat dank der eleganten Hentschel'schen Synthese aus Phosgen und Anilinchlorhydrat zu einem verhältnismässig leicht zugänglichen Körper und dadurch im Verein mit seiner grossen Reactionsfähigkeit in der letzten Zeit zum Ausgangspunkte einer Anzahl von Experimentaluntersuchungen geworden ist, haben die Isocyan säureäther der Fettreihe jenem gegenüber noch nicht die ihnen zukommende Beachtung gefunden, was wohl zum grössten Theile der schweren Zugänglichkeit grösserer Mengen derselben zuschreiben ist. Bei einer Untersuchung, die allerdings zur Zeit noch zu keinem positiven Resultat geführt hat, machte sich auch uns der Mangel einer glatten Synthese der aliphatischen Isocyan säureäther fühlbar und dadurch wurde uns der Gedanke nahe gelegt, jene Synthese des Phenylisocyanats auch auf die Amine der Fettreihe auszudehnen. Unsere Versuche haben ergeben, dass die Versuche hier in so fern etwas anders verlaufen, als der Natur der Reaction und der Isocyan säureäther der Fettreihe entsprechend zunächst Harnstoffchloride gebildet werden, aus denen sich jedoch leicht die gewünschten freien Isocyan säureäther darstellen lassen.

Phosgen und Aethylaminchlorhydrat.

Die ersten Versuche in dieser Richtung wurden mit Aethylaminchlorhydrat angestellt. Leitet man über salzsaurer Aethylamin, welches durch längeres Aufbewahren über Schwefelsäure im Vacuumexsiccatore von aller Feuchtigkeit befreit ist, bei einer Temperatur von 250 bis 270° einen kräftigen Strom trocknen Phosgens so destilliren reichliche Mengen einer farblosen, äusserst stechend riechenden Flüssigkeit über.

Die Darstellung erfolgte in der Weise, dass das Chlorhydrat in einem Fractionirkölbchen mit vorgelegtem Kühler im Oelbade erhitzt wurde. Die nähere Untersuchung des Reactionsproductes ergab, dass dasselbe nicht der gewünschte Isocyanäureäther sondern dass es stark chlorhaltig war und als Aethylharnstoffchlorid aufzufassen ist, welches nach folgender Gleichung entstanden ist:



Dasselbe stellt eine farblose, äusserst stechend riechende Flüssigkeit dar, die bei 92° siedet. Wie jedoch die Bestimmung der Dampfdichte ergab ist die Destillation nur scheinbar eine normale; es findet vielmehr bei derselben eine Dissociation in Isocyanäureäther und Salzsäure statt, die sich allerdings im Kühlrohr wieder zu dem Harnstoffchlorid vereinigen. Dementsprechend wurde die Dampfdichte nur gleich der Hälfte derjenigen, welche der Formel des Harnstoffchlorids entspricht, gefunden. Mit Wasser setzt sich dasselbe zu Aethylaminchlorhydrat und Kohlensäure um. Dieses Verhalten wurde zur Analyse des Chlorides benutzt, indem dasselbe wie bei einer Analyse nach Carius mit verdünnter Kalilauge in eine Röhre eingeschlossen, kurze Zeit auf 100° erwärmt und dann nach der Neutralisation mit Salpetersäure das Chlor in üblicher Weise bestimmt wurde. In dieser Weise ergaben

0.2262 g Substanz 0.29129 g AgCl entsprechend 31.93 pCt Cl, während die Formel 32.83 pCt. Cl verlangt. Die Differenz erklärt sich daraus, dass sich bei der Destillation stets eine geringe Menge von Salzsäure abspaltet. Was die Ausbeute an Aethylharnstoffchlorid anbelangt, so ist dieselbe fast die theoretische.

Zu einer Anzahl von Reactionen kann man das Harnstoffchlorid genau wie den Isocyanäureäther anwenden. So erhält man z. B. bei der Einwirkung auf Anilin wie aus diesem den Aethylphenylharnstoff nur mit dem Unterschiede, dass zugleich ein Molekül salzaures Anilin entsteht, welches jedoch von jenem leicht zu trennen ist.

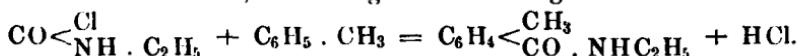
Das Aethylharnstoffchlorid ist identisch mit dem Körper, welchen Habich und Limpicht bei der Einwirkung von Salzsäure auf Aethylisocyanat, sowie bei der Destillation von salzaurem Diäethylharnstoff erhielten.

Der Isocyanäureäther selbst wurde durch Destillation des Harnstoffchlorides über ungelöschten Kalk gewonnen. Wir liessen zu diesem Zwecke das Chlorid durch die Kühlrohre eines gut wirkenden Kühlers auf die gleiche Gewichtsmenge reinen ungelöschten Kalkes, wie er zu Halogenbestimmungen benutzt wird, tropfen und beendeten die Einwirkung durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade. Am absteigenden Kühler wurde dann der freie Aether ebenfalls aus dem Wasserbade abdestillirt und so in fast quantitativer

Ausbente sofort vom richtigen Siedepunkte 60—61° erhalten. Es ist uns jedoch nicht jedes Mal diese Reaction gelungen, indem unter Umständen nur geringe Mengen des Aethers resultirten. Wir vermögen zur Zeit den Grund hierfür nicht anzugeben und müssen jene Darstellung deshalb nur mit Vorbehalt geben.

Aethylharnstoffchlorid und Toluol.

Dass die Auffassung des beschriebenen Körpers als Harnstoffchlorid die richtige ist, haben wir dadurch zu beweisen versucht, dass wir ihn mit Hülfe der Friedel-Crafts'schen Synthese mit Toluol in Reaction brachten, wobei folgende Umsetzung eintreten musste:



Zu diesem Zwecke trugen wir in eine Mischung von 5 g Aethylharnstoffchlorid und 20 g Toluol 10 g Aluminiumchlorid ein, erwärmen das Reactionsgemisch so lange auf dem Wasserbade, bis keine Salzsäureentwicklung mehr stattfand und gossen dann dasselbe in kaltes Wasser. Die ölige Schicht wurde dann mit Aether aufgenommen, dieser verdampft und der Rückstand zur Entfernung des überschüssig angewandten Toluols auf 140° erhitzt. Nach dem Verdampfen des letzteren hinterblieb ein dickes Oel, welches bald krySTALLINisch erstarrte und nach Abpressen aus Wasser umkristallisiert in Form farbloser, glänzender Nadeln erhalten wurde, die bei 90° schmelzen. Die Analyse ergab, dass, wie zu erwarten, das äthylsubstituierte Amid einer Toluylsäure vorlag:

0.1922 g Substanz gaben bei 16° und 756 mm Barometerstand 14.6 ccm Stickstoff.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ < \end{matrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	Gefunden
N 8.60	8.85 pCt.

Um die Stellung des eingetretenen Restes zu bestimmen, versetzten wir das Amid durch längeres Kochen mit concentrirter Kalilauge, wobei wir eine bei 179° schmelzende Toluylsäure, also die Para-Verbindung erhielten. Unser Chlorid reagirt deshalb in gleicher Weise wie dies Leuckart für das Phenylcyanat beschrieben hat.

Aethylharnstoffchlorid und Benzol.

Lässt man in gleicher Weise das Chlorid auf Benzol einwirken, so resultirt ein Oel, welches der Destillation unterworfen, bei 258 bis 260° siedete und zu schönen Krystallen erstarrte. Aus Wasser erhält man dieselben in Form derber, glänzender Nadeln, die bei 67° schmelzen und deren Analyse sie als Aethylbenzamid auswies:

0.1330 g Substanz gaben bei 19° und 759 mm Barometerstand 11 ccm Stickstoff.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	Gefunden
N 9.39	9.49 pCt.

Phosgen und Methylaminchlorhydrat.

Leitet man Phosgen unter den gleichen Umständen, wie oben beschrieben, über sorgfältig getrocknetes Methylaminchlorhydrat, so destillirt von 140° ab eine farblose Flüssigkeit über, die im Kühler zu prächtigen Krystallblättern erstarrt. Dieser Körper zeigt die analogen Reactionen wie das Aethylharnstoffchlorid und dem entsprechend wies ihn die Analyse als Methylharnstoffchlorid aus:

0.1718 g Substanz gaben 0.2659 g Chlorsilber.

Ber. für $\text{CO}-\text{NH}.\text{CH}_3$	Cl	Gefunden
Cl	37.97	38.29 pCt.

Dieses Chlorid schmilzt bei ca. 90° und destillirt wenige Grade über seinem Schmelzpunkte bei 93—94° scheinbar ohne Zersetzung. Allein wie schon aus dem unverhältnismässig niedrigen Siedepunkte folgt, findet auch hier eine Dissociation und Wiedervereinigung statt wenngleich diese Thatsache in Folge der leichten Polymerisationsfähigkeit des Isocyanäuremethyläthers durch keine Bestimmung der Dampfdichte nachgewiesen werden konnte. Auch hier ist die Ausbeute an Harnstoffchlorid eine quantitative. Der freie Aether lässt sich daraus ebenfalls durch Destillation über Kalk gewinnen und zeigt einen Siedepunkt von 37.5°.

Methylharnstoffchlorid und Toluol.

Bei Gegenwart von Aluminiumchlorid reagiren diese beiden Körper in gleicher Weise auf einander wie bei der Aethylverbindung beschrieben und man erhält ein methylsubstituirtes Amid der *p*-Toluylsäure, welches aus Wasser in farblosen, bei 143° schmelzenden Tafeln krystallisiert und deren Analyse ergab:

0.0878 g Substanz gaben bei 20° und 745 mm Barometer 7.3 ccm Stickstoff.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}.\text{NH}.\text{CH}_3$	CH_3	Gefunden
N	9.39	9.32 pCt.

Mit der Darstellung weiterer Vertreter der Harnstoffchloride sind wir zur Zeit beschäftigt.

Göttingen. Universitätslaboratorium.