

Diamidotetroxybenzol. Wie dieses lässt es sich durch Oxydationsmittel in verschiedene wasserstoffärmere Körper überführen, welche bis jetzt nicht näher untersucht wurden. Analog dem Tetramidobenzol bildet das Tetramidohydrochinon ein schwerlösliches Sulfat. Setzt man durch Alkalien die Base in Freiheit, so färbt sich dieselbe an der Luft schnell violett. Kocht man die alkalische Lösung mit Mangandioxyd, so wird, wie beim Diamidotetroxybenzol, Krokonsäure gebildet, welche durch ihr charakteristisches gelbes Baryumsalz leicht nachzuweisen ist.

Die oben erwähnte ziemlich glatte Bildung der Nitranilsäure eröffnet einen neuen Weg zur Darstellung sämtlicher im Kohlenoxydkalium enthaltenen Benzolhexaderivate, bei welchem hier nicht das Hydrochinon, sondern das Metaphenylendiamin zum Ausgangsmaterial dient.

Hrn. Eduard Müller, welcher mich bei der vorstehenden Arbeit durch Ausführung der Analysen, sowie durch Darstellung des Ausgangsmaterials unterstützt hat, spreche ich hier meinen verbindlichsten Dank aus.

Basel. Universitätslaboratorium.

455. Eug. Lellmann und O. Bonhöffer: Zur Kenntniss des Diphenylharnstoffchlorids.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Monaten haben wir in einer vorläufigen Notiz in diesen Berichten¹⁾ die Wirkungsweise des Diphenylharnstoffchlorids auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid besprochen und zugleich bemerkt, dass wir auch die Einwirkung dieses Chlorids auf nitrirte Amine und Phenolate, sowie die Amidirung der resultirenden Producte (Harnstoffe resp. Urethane) in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen hätten. Jetzt nach der Beendigung unserer Versuche geben wir kurz das experimentelle Material, welches sich an anderer Stelle ausführlicher besprochen findet²⁾.

¹⁾ Ueber eine Methode, die Carboxylgruppe in aromatische Kohlenwasserstoffe einzuführen. XIX, 3231.

²⁾ »Zur Kenntniss des Diphenylharnstoffchlorids«. Inauguraldissertation von Otto Bonhöffer, Tübingen 1887.

**I. Einwirkung von Diphenylharnstoffchlorid
auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart
von Aluminiumchlorid.**

Trägt man in eine erwärmte Lösung von Diphenylharnstoffchlorid in überschüssigem trockenen Benzol allmählich Chloraluminium ein, so erhält man unter starker Salzsäureentwicklung und Braunfärbung einen Brei, der beim Erkalten fast ganz fest wird. Man versetzt nun mit verdünnter Salzsäure, vertreibt das überschüssige Benzol durch Erwärmen und gewinnt nach dem Erkalten eine krystallinische Masse, die abgepresst und in heissem Alkohol gelöst wird. Aus dieser Lösung erhält man gut ausgebildete kleine Krystalle, welche durch den Schmelzpunkt 175° , sowie ihre übrigen Eigenschaften sich unzweifelhaft als Benzoyldiphenylamin charakterisiren. Es hat mithin folgende Umsetzung stattgefunden:



Erhitzt man das Product mit concentrirter Salzsäure auf 150° , so erhält man Diphenylamin und Benzoësäure, die durch Alkalien leicht zu trennen sind.

Die Einwirkung zwischen Toluol und dem Harnstoffchlorid verläuft analog und führt zu dem

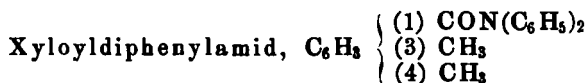
Diphenylparatoluylamid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, welches aus Alkohol in weingelben Prismen vom Schmelzpunkt 153 bis 155° anschießt. Die Verbindung löst sich in geringen Mengen in heissem Aether, leicht dagegen in Chloroform, Benzol und Eisessig, fast gar nicht in Petroleumäther.

0.2105 g Substanz ergaben 0.6457 g Kohlendioxyd und 0.1150 g Wasser.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 83.62 | 83.65 pCt. |
| H | 5.92 | 6.03 » |

Erhitzt man dieses Amid wie oben mit concentrirter Salzsäure, so gewinnt man leicht reine bei $177-178^{\circ}$ schmelzende Paratoluylsäure.

Aus Orthoxylol und Diphenylharnstoffchlorid erhält man in analoger Weise:



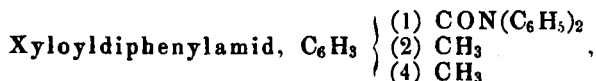
vom Schmelzpunkt $134-136^{\circ}$. Die Verbindung bildet kleine, weingelbe Prismen, welche sich leicht in heissem Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform, schwer in heissem Aether und Petroleumäther lösen.

0.2169 g Substanz lieferten 0.6706 g Kohlendioxyd und 0.1343 g Wasser.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 83.72 | 84.07 pCt. |
| H | 6.31 | 6.86 » |

Durch Verseifung liefert dieses Amid die bei 164—166° schmelzende Paraxylylsäure, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{\text{I}}{\text{COOH}} \cdot \overset{\text{III}}{\text{CH}_3} \cdot \overset{\text{IV}}{\text{CH}_3}$.

Die Umsetzung zwischen Metaxylol und dem Harnstoffchlorid führt zu dem



welches aus alkoholischer Lösung in schönen, weingelben Krystallen vom Schmelzpunkt 141—142° krystallisiert. Das Amid löst sich leicht in heissem Alkohol, Eisessig und kaltem Chloroform, schwer in heissem Aether, kaum in heissem Petroleumäther. Ueber die krystallographischen Eigenschaften hatte Herr Professor P. Groth in München die Güte, uns auf Grund der von Herrn Dr. Leppla gemachten Beobachtungen Folgendes mitzuthellen:

»Krystallsystem: monosymmetrisch

$$a : b : c = 0.9095 : 1 : ?$$

$$\beta = 83^\circ 2'$$

Beobachtete Formen: $c = (001) \propto P$, $m = (110) \propto P$, $a = (100) \propto P \propto$ und ein stark gerundetes Hemidoma r , welches keinerlei Messung gestattete; einmal wurde eine einzige kleine Fläche, wahrscheinlich einer Hemipyramide (211) angehörig, bemerkt, doch so unvollkommen, dass eine Bestimmung der c -Achse darauf nicht zu gründen war.

| | Beobachtet | Berechnet |
|---------------------------------|----------------|----------------|
| $a : c = (100) : (001) =$ | $*83^\circ 2'$ | — |
| $m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$ | $*84^\circ 9'$ | — |
| $m : c = (110) : (001) =$ | $84^\circ 47'$ | $84^\circ 50'$ |

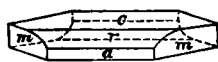


Fig. 1

Die Verbrennung ergab nachstehendes Resultat:

0.2061 g Substanz lieferten 0.6291 g Kohlendioxyd und 0.1210 g Wasser.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 83.72 | 83.21 pCt. |
| H | 6.31 | 6.50 » |

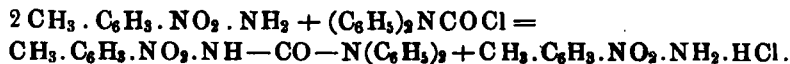
Durch Verseifung dieser Verbindung gewannen wir die Xylylsäure, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{\text{I}}{\text{COOH}} \cdot \overset{\text{II}}{\text{CH}_3} \cdot \overset{\text{IV}}{\text{CH}_3}$ vom Schmelzpunkt 126°.

Wie schon früher erwähnt wurde, haben wir aus Paraxylol kein analoges Amid gewinnen können, aus welchem Umstände in Verbindung mit den soeben mitgetheilten Beobachtungen sich schliessen lässt, dass Diphenylharnstoffchlorid nur auf das in der Parastellung zur Methylgruppe befindliche Wasserstoffatom einzuwirken vermag.

II. Einwirkung von Diphenylharnstoffchlorid auf aromatische Nitroamine.

Es wurde das Verhalten des Diphenylharnstoffchlorids gegen Ortho-, Meta- und Para-Nitroamine studirt und in allen Fällen die Bildung von Nitroharnstoffen beobachtet.

Erhitzt man ein Gemisch von 2 Mol. Metanitroparatoluidin mit 1 Mol. des Chlorides 8 Stunden lang im Rohr auf 120—125°, so geht folgende Umsetzung vor sich:



Durch wiederholtes Umkrystallisiren des Productes aus Alkohol lässt sich der

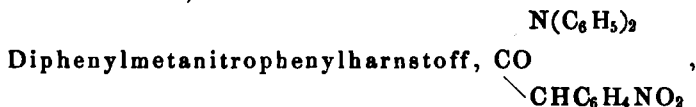
Diphenylmetanitroparatolylharnstoff

in Gestalt von gelben Nadelchen, die bei 138—139.5° schmelzen, gewinnen. Die neue Verbindung löst sich leicht in kaltem Chloroform und Benzol, ebenso in heissem Eisessig; zur Reinigung empfiehlt es sich, Petroleumäther als Lösungsmittel zu verwenden.

0.8015 g Substanz lieferten 32 ccm Stickstoff bei 10° und 739 mm.

| | | |
|----------|------------------|-------------------|
| | Berechnet | Gefunden |
| N | 12.10 | 12.02 pCt. |

Unter denselben Bedingungen reagiert auch Metanitroanilin mit dem Harnstoffchlorid, und zwar zu:



welcher aus Alkohol in äusserst feinen, hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkte 154—155° krystallisirt. Zur Reinigung löst man das Rohproduct zweckmässig in Chloroform und fällt die Lösung durch Petroleumäther. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform, sehr wenig in Aether und Petroleumäther.

0.2444 g Substanz gaben 0.6120 g Kohlendioxyd und 0.1037 g Wasser.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 68.46 | 68.28 pCt. |
| H | 4.80 | 4.70 „ |

Schwieriger gelingt es, aus Paranitroanilin den isomeren

Diphenylparanitrophenylharnstoff

im Zustande völliger Reinheit darzustellen, da als Nebenproduct eine nicht unbedeutende Menge eines grünen Farbstoffes auftritt, der noch nicht näher untersucht wurde. Das Harnstoffderivat haben wir bisher nicht völlig von diesem Farbstoffe befreien können und daher stets in schwach blau-grün gefärbten Tafeln vom Schmelzpunkt 175—176° er-

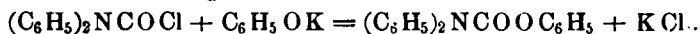
halten; dieselben lösen sich ziemlich leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform und sind fast unlöslich in Aether und Petroleumäther.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 68.46 | 69.11 pCt. |
| H | 4.80 | 4.81 „ |

III. Einwirkung von Diphenylharnstoffchlorid auf Phenolate.

Erhitzt man die alkoholische Lösung von molecularen Mengen Kaliumphenolat und Diphenylharnstoffchlorid auf dem Wasserbade, so scheidet sich bald Chlorkalium ab, und die heiss filtrirte Lösung liefert farblose Nadeln von .

Diphenylcarbaminsäurephenylester, $(C_6H_5)_2NCOOC_6H_5$,
gemäss der Umsetzung:



Die Verbindung krystallisirt aus Petroleumäther in kurzen, schwach gelb gefärbten Säulen, die sich in kaltem Chloroform, sowie in heissem Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol leicht lösen und bei 103—104° schmelzen.

0.2142 g Substanz lieferten 0.6206 g Kohlendioxyd und 0.1088 g Wasser.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 78.89 | 78.99 pCt. |
| H | 5.19 | 5.63 „ |

Verwendet man anstatt des Kaliumphenolates die Kaliumverbindung des Orthonitrophenoles und erhitzt die Lösung mehrere Stunden im Wasserbade, bis die feinkörnige Abscheidung von Chlorkalium nicht mehr zunimmt, so bilden sich in der filtrirten Flüssigkeit feine, gelbe Nadeln, welche sich bald in farblose, compactere Krystalle umlagern. Diese letzteren besitzen ausgesprochenen Diamantglanz und schmelzen bei 112°, während die anfänglich auftretenden Nadeln bei 114° sich verflüssigen. Bisweilen tritt diese Umwandung erst nach dem Herausnehmen der gelben Krystalle aus der alkoholischen Flüssigkeit ein; unter dem Einflusse des Lichtes nimmt die Verbindung eine violette Färbung an, die im Dunkeln wieder verschwindet. Die Substanz muss als

Diphenylcarbaminsäureorthonitrophenylester,
 $(C_6H_5)_2NCOOC_6H_4NO_2$,

bezeichnet werden, wie folgende Analyse ergibt:

0.2502 g Wasser lieferten 0.6278 g Kohlendioxyd und 0,0998 g Wasser.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 68.26 | 68.42 pCt. |
| H | 4.19 | 4.42 „ |

Die Verbindung löst sich leicht in kaltem Chloroform und Benzol, ebenso in heissem Alkohol und Eisessig, schwer in Aether und Petroleumäther; beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 100° wird sie nicht zersetzt.

Herr Professor P. Groth hatte die Freundlichkeit, uns die folgenden, von Herrn Dr. Leppla ermittelten, krystallographischen Daten zugehen zu lassen:

»Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.8221 : 1 : 1.6667$$

$$\beta = 82^\circ 2'$$

Beobachtete Formen: $m = (210) \propto P 2$,
 $o = (\bar{1}11) P$, $a = (100) \propto P \infty$, $r = (01)$
 $- P \infty$, $d = (\bar{1}01) P \infty$, $c = (001) o P$, $q = (012)$
 $\frac{1}{2} P \infty$, $s = (111) - P$.

Die Krystalle sind entweder sehr lang und dünn prismatisch nach der Verticalaxe, oder von dem Habitus der Fig. 2, oder endlich von ungefähr gleicher Entwicklung nach allen drei Axen (Fig. 3).

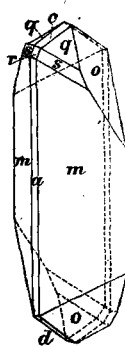


Fig. 2

| | Beobachtet | Berechnet |
|---------------------------------------|------------------|----------------|
| $o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}11) =$ | $*105^\circ 22'$ | — |
| $d : a = (10\bar{1}) : (100) =$ | $*51^\circ 55'$ | — |
| $r : a = (01) : (100) =$ | $*43^\circ 14'$ | — |
| $a : c = (100) : (001) =$ | $82^\circ 3'$ | $82^\circ 2'$ |
| $s : s = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) =$ | $97^\circ 45'$ | $97^\circ 32'$ |
| $q : q = (012) : (0\bar{1}2) =$ | $79^\circ 10'$ | $79^\circ 4'$ |
| $m : m = (210) : (2\bar{1}0) =$ | $84^\circ 17'$ | $84^\circ 7'$ |
| $m : o = (210) : (\bar{1}11) =$ | $35^\circ 24'$ | $35^\circ 52'$ |
| $m : s = (210) : (111) =$ | $30^\circ 44'$ | $30^\circ 39'$ |

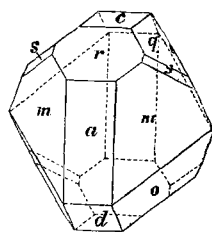
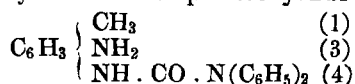


Fig. 3

IV. Reduction des Diphenylmetanitroparatolyharnstoffs.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Diphenylmetanitroparatolyharnstoffs abwechselnd mit concentrirter Salzsäure und Zinnchlorür, bis das Doppelte der zur Amidirung erforderlichen Menge an letzterem erreicht ist, und erwärmt dann noch ungefähr drei Stunden am Rücklaufkühler, so ist die Reduction beendet, ohne dass äusserlich eine auffällige Veränderung wahrnehmbar wäre. Zur Gewinnung des entstandenen

Diphenylmetaamidoparatolyharnstoffs,



destillirt man hierauf den Alkohol zum grössten Theile ab und be-

wirkt im Rückstande durch vorsichtigen Wasserzusatz eine reichliche flockige Abscheidung.

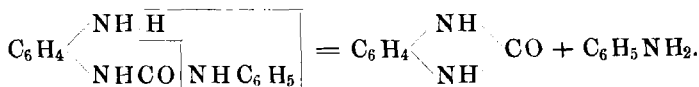
Der Niederschlag wird abfiltrirt und behufs Entfernung anhaftender Zinnverbindungen mit Ammoniak und Schwefelammonium verrieben. Hierauf filtrirt man wieder, wäscht mit Schwefelammonium nach und trocknet den Rückstand, welcher dann eine fast weisse Masse darstellt.

Aus Alkohol gewinnt man den Körper in feinen schwach gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkte 135—137°, deren Analyse die erwartete Formel bestätigte:

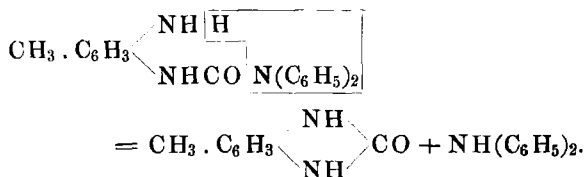
0.1679 g Substanz lieferten 0.4665 g Kohlendioxyd und 0.0977 g Wasser.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 75.71 | 75.75 pCt. |
| H | 5.99 | 6.42 » |

Erhitzt man die Verbindung über ihren Schmelzpunkt hinaus im Capillarröhrchen, so wird sie bei 165—170° wieder fest und schmilzt dann zwischen 220—260° allmählich zum zweiten Male; gegen 300° findet sich ein Destillat im oberen Theile des Röhrchens vor. Wie Lellmann und Würthner¹⁾ früher mitgetheilt haben, zerfallen die Amidodiphenylharnstoffe der *o*-, *m*- und *p*-Reihe in Phenylharnstoff und Anilin:



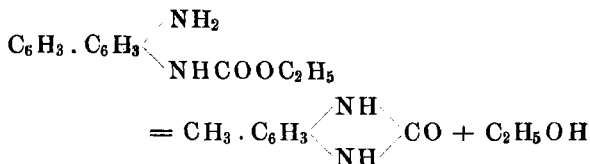
In ähnlicher Weise war nun der Zerfall des Diphenylmetaamido-paratolyharnstoffs in Toluylharnstoff und Diphenylamin zu erwarten:



Um diese Zersetzung nachzuweisen, haben wir den Amidoharnstoff im Probirröhrchen erhitzt und das bald auftretende Sublimat leicht als Diphenylamin erkannt. Der Rückstand wurde, nachdem wir noch beigemengtes Diphenylamin mit Wasserdampf abdestillirt hatten, als weisse Substanz vom Schmp. 299—301° gewonnen, die sich durch ihren Schmelzpunkt und ihren sonstigen Eigenschaften

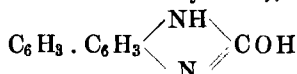
¹⁾ Ann. Chem. 228, 219.

identisch erwies mit dem Toluylenharnstoff, der nach Mönkeberg¹⁾ durch Erhitzen des Amidourethans:



entsteht. Zum Vergleich stand uns eine Probe des nach letzterer Reaction dargestellten Harnstoffs zur Verfügung.

Die Verbindung ist wahrscheinlich ferner noch identisch mit dem Oxymethenyltoluylendiamin Sandmeyer's²⁾, für welches die Formel



und der Schmp. 290° angegeben werden.

Führt man die oben erwähnte Erhitzung des alkoholischen Reductionsgemisches zu lange fort, so fällt der gebildete Diphenylmetamidoparatolylharnstoff sogleich zum Theil in Toluylenharnstoff und Diphenylamin; die beiden Harnstoffderivate lassen sich durch Aether, in welchem nur der Amidoharnstoff leicht löslich ist, bequem trennen.

V. Reduction des Diphenylcarbaminsäureorthonitrophenylesters.

Die Amidirung des oben erwähnten Carbaminsäureesters wurde genau so ausgeführt wie die des Diphenylmetanitroparatolylharnstoffs. Ist die Menge des Alkoholes richtig getroffen, so tritt beim Erkalten des Reactionsgemisches eine theilweise Abscheidung des Reductionsproductes in langen, weissen, seidenglänzenden Nadeln ein. Aus dem Filtrat kann man durch vorsichtigen Wasserzusatz den Rest des Amidokörpers ausfällen. Da die Abscheidungen noch chlor- und zinnhaltig sind, so behandelt man dieselben wie oben mit Schwefelammonium und krystallisirt nach dem Abpressen und Trocknen aus Alkohol um; hierbei resultiren feine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkte 189—191°, welche, wie die nachstehende Analyse erweist, die Zusammensetzung des

Diphenylcarbaminsäureorthoamidophenylesters (C₆H₅)₂NCOOC₆H₄NH₂

besitzen:

0.1732 g Substanz gaben 0.4767 g Kohlendioxyd und 0.0893 g Wasser.

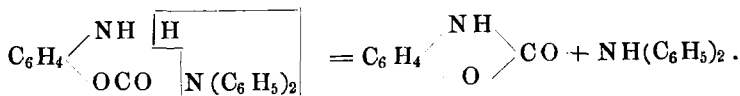
| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 75.00 | 75.06 pCt. |
| H | 5.26 | 5.71 „ |

¹⁾ Inaug.-Diss. Göttingen, 1884.

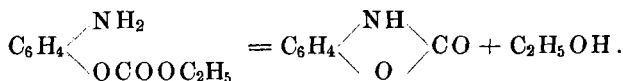
²⁾ Diese Berichte XIX, 2652.

Die Verbindung löst sich leicht in heissem Alkohol, Eisessig und Benzol, kaum in heissem Aether; aus zu concentrirten alkoholischen Lösungen ist sie geneigt, sich in öligler Form abzuscheiden.

Es erschien nun nicht uninteressant zu ermitteln, ob der gewonnene Carbaminsäureamidoester einer analogen Abspaltung von Diphenylamin fähig wäre nach dem Vorgange:



Diese Spaltung lässt sich nun in der That hervorrufen, wenn die Substanz 8—10 Stunden in einer knieförmig gebogenen, einseitig offenen Glasröhre auf 190° erhitzt wird; das Diphenylamin setzt sich an den kälteren Stellen ab und kann leicht erkannt werden. Den Rückstand befreit man durch Destillation mit Wasserdampf von noch beigemengtem Diphenylamin und krystallisirt denselben aus heissem Wasser um; so ergeben sich feine, weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 137—138°, die zweifellos identisch sind mit der von Bender¹⁾ durch Spaltung des Orthoamidophenyläthylcarbonates dargestellten Anhydroorthoamidophenylkohlenensäure:



Derselbe Körper ist schon mehrfach von anderen Chemikern unter verschiedenen Namen beschrieben worden. Chetnicki²⁾ erhielt ihn aus Orthoamidophenol und Chlorkohlenoxyd und bezeichnet ihn als Carbonyl-*o*-amidophenol; Groenvik³⁾ beobachtete seine Bildung aus *o*-Amidophenol und Chlorameisensäureäther und betrachtete ihn als Oxycarbanil; Kalckhoff⁴⁾ und Sandmeyer⁵⁾ geben auf Grund ihrer Untersuchungen der tautomeren Form



den Vorzug und bezeichnen die Verbindung als Oxycarbamidophenol respective Oxymethenylamidophenol.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2268, 2950.

²⁾ Diese Berichte XX, 177.

³⁾ Bull. soc. chim. XXV, 178.

⁴⁾ Diese Berichte XVI, 1828.

⁵⁾ Diese Berichte XIX, 2655.