

**229. Julius Stieglitz und R. H. Mc Kee: Ueber die Darstellung von Alkylisoharnstoffen aus Cyanamiden.**

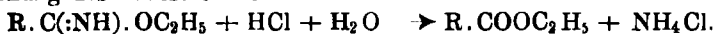
[Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 24. Mai.)

Die eingehende Untersuchung des Verhaltens der von Lengfeld und Stieglitz<sup>1)</sup> zuerst dargestellten Alkylisocarbanilide,  $(C_6H_5.NH)C(:N.C_6H_5)OR$ , welche F. B. Dains<sup>2)</sup> unter der Leitung des Einen von uns ausgeführt und unlängst mitgetheilt hat, führte zu dem interessanten Ergebniss, dass diese Verbindungen sich von den gewöhnlichen Imidoäthern in wesentlichen Punkten unterscheiden. Vor allen Dingen sind die Alkylisocarbanilide ungleich beständiger gegen die verseifende Wirkung von verdünnten Säuren, und bei schliesslichem Zerfall, z. B. bei längerem Erhitzen selbst mit sehr verdünnter Salzsäure (1 proc.), geben sie Carbanilide und Alkylchloride nach der Gleichung



Die Salze der gewöhnlichen Imidoäther, z. B. Benzimidoäther, werden, wie bekannt, schon in der Kälte schnell verseift unter Mitwirkung des Wassers nach:



In ähnlicher Weise verhalten sich die sonst so nahe stehenden zwei Körperklassen recht verschieden gegen Aminbasen, wie Anilin: die Imidoäther werden leicht in Amidine verwandelt, die Harnstoffäther sind kaum reactionsfähig gegen Anilin. Beide Unterschiede lassen sich auf ein ungewöhnliches Verhalten der doppelten Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff zurückführen, welches, mit anderem, geeignet ist, Licht auf die Constitution der Salze der Imidobasen<sup>3)</sup> zu werfen und voraussichtlich zu einer Einsicht in den eigentlichen Vorgang der Verseifung von Säureestern, Säureamiden u. s. w. durch verdünnte Säuren zu führen. Zur sicheren Begründung solcher Ansichten ist es vor allen Dingen nöthig geworden, weitere Alkylisoharnstoffe — unsymmetrische, aliphatische und die Muttersubstanzen,  $NH_2.C(:NH)OR$  — darzustellen und zu untersuchen, da das abnorme Verhalten der Doppelbindung in der Carbidgruppe ( $C:N$ ) durch die hemmende Wirkung der Nachbarschaft der zwei Alkylgruppen der Isocarbanilide verursacht sein konnte, sind doch solche störende stereochemische Einflüsse gerade bei Estern<sup>4)</sup>, Amiden<sup>5)</sup> u. s. w. be-

<sup>1)</sup> Lengfeld und Stieglitz, diese Berichte 27, 926, und Amer. Chem. Journ. 17, 98; Stieglitz, diese Berichte 28, 573.

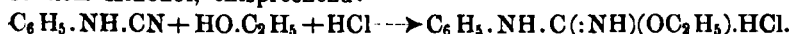
<sup>2)</sup> Journ. Am. chem. Soc. 21 (1899), 136.

<sup>3)</sup> Stieglitz, Am. Chem. Journ. 21 (1899), 101.

<sup>4)</sup> V. Meyer, diese Berichte 27, 510 u. s. w.

<sup>5)</sup> Ira Remsen, Am. Chem. Journ. 21, 281 u. s. w.

obachtet worden. Zur Darstellung solcher Alkylisoharnstoffe scheinen die Cyanamide, isomer mit den Carbodiimiden, besonders geeignet. Die ersten Versuche sind mit Phenylecyanamid gemacht worden. Die bei den Carbodiimiden erfolgreichen Methoden — Anlagerung von Alkohol durch längeres Erhitzen mit Alkohol auf 160° oder in der Kälte mittels Natriumalkoholat oder schliesslich durch Chlorwasserstoffsäure und Natriumalkoholat — sind bis jetzt ohne Erfolg bei den Cyanamiden geblieben. Quantitative Ausbeuten werden aber erhalten durch Einleiten von wenig trockner Chlorwasserstoffsäure in eine Lösung des Phenylecyanamides in einem grossen Ueberschuss von absolutem Alkohol, entsprechend:



Phenylecyanamid verhält sich in dieser Beziehung fast wie ein gewöhnliches Nitril und verschieden von den unzweifelhaften Carbodiimiden, wie  $\text{C}(\text{:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Sollte Methylphenylecyanamid,  $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}\cdot\text{CH}_3)\text{CN}$ , ein unzweifelhaftes Amidonitril, dasselbe Verhalten zeigen (es ist jetzt in Angriff genommen), so wäre diese Reaction geeignet, als Beitrag zur Feststellung der bestrittenen Constitution von Phenylecyanamid<sup>1)</sup> zu gelten, zu Gunsten der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CN}$  und gegen  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{C}:\text{NH}$ .

#### Experimentelles (von R. H. Mc Kee).

Aethyl-iso-phenylharnstoff (Imino-phenylcarbaminsäureester),  
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{:NH})\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ .

In eine Lösung von 6.3 g (1 Mol.) krystallisirtem Cyananilid<sup>2)</sup>, aus Phenylthioharnstoff dargestellt, in 18–23 g (8–10 Mol.) absoluten Aethylalkohol wurden, unter Eiskühlung, 3–3.6 g (1.5–2 Mol.) trockne Chlorwasserstoffsäure eingeleitet. Nach zwei Tagen wurde die Mischung in überschüssige, 15-procentige Kalilauge eingetragen und das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen. Nach dem Waschen wurde die ätherische Lösung mit geglühtem Natriumsulfat oder Kaliumcarbonat getrocknet und der Aether abdestillirt. Versucht man das zurückbleibende Oel direct im Vacuum zu destilliren, so verursacht die geringe Menge Krystalle (Phenylharnstoff, Triphenylmelamine u. s. w.) sehr lästiges Schäumen. Aus diesem Grunde wurde der Harnstoffäther nochmals in leichtsiedendem Ligroin (Sdp. 40–60°) aufgenommen. Bei der ersten Destillation des so gereinigten Oels in einem geräumigen Fractionirkolben ging fast die ganze Menge bei 138° (19 mm Druck) über. Bei wiederholter Destillation wurde der Siedepunkt zu 138.5° bei 19 mm Druck bestimmt.

<sup>1)</sup> Vgl. Meyer und Jacobson, Band 2, 197.

<sup>2)</sup> Hofmann, diese Berichte 18, 3220.

0.1642 g Sbst.: 0.3971 g CO<sub>2</sub>, 0.1152 g H<sub>2</sub>O.

0.2861 g Sbst.: 0.6913 g » 0.1937 g »

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 65.77, H 7.38.

Gef. » 65.96, 65.90, » 7.79, 7.52.

Aethylisophenylharnstoff bildet ein wasserhelles, brenzlich riechendes Oel von basischem Geruch. Es ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol, ziemlich löslich in Ligroin und etwas löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaction. Der Brechungsexponent wurde mittels des Abbé'schen Refractometers bei 23° als 1.5575 gefunden.

Eine concentrirte Lösung des Harnstoffäthers in starkem Alkohol gab mit Platinchlorwasserstoffsäure ein tief gelbes Salz, sehr schwer löslich in Wasser und ziemlich schwer löslich in Alkohol. Nach dem Trocknen im Exsiccator wurde eine Platinbestimmung ausgeführt.

0.1392 g Sbst.: 0.0369 g Pt.

(C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 26.40. Gef. Pt 26.51.

Der Harnstoffäther ist, hiernach zu urtheilen, eine einsäurige Base wie die Alkylisocarbanilide<sup>1)</sup>. Die Constitution des Aethers wurde bestätigt durch Zersetzen mit trockner Chlorwasserstoffsäure. Bei 78° beginnt die Entwicklung von Aethylchlorid in grossen Mengen. Es wurde über Alkali aufgefangen und an der Verbrennlichkeit mit grün gesäumter Flamme erkannt. In dem Zersetzungsgefäss blieb eine Krystallmasse von Phenylharnstoff, welches, aus heissem Wasser umkrystallisirt, den Schmp. 145° ergab. Mit synthetischem Phenylharnstoff gemengt, blieb der Schmelzpunkt unverändert. Die Zersetzung fand also, wie erwartet<sup>2)</sup>, statt nach:



Die Anwendung der beschriebenen Methode zur Darstellung der Harnstoffäther aus Cyanamiden wird vorbehalten und deren Untersuchung nach den Eingangs besprochenen Gesichtspunkten fortgesetzt.

Chicago, den 8. Mai 1899.

<sup>1)</sup> Vgl. Stieglitz, Amer. Chem. Journ. 21, 101.

<sup>2)</sup> Longfeld u. Stieglitz, diese Berichte 27, 927.