

nahezu unlöslich ist. Es lässt sich jedoch aus siedendem Nitrobenzol umkristallisieren, aus welchem es sich beim Erkalten in sehr dünnen, farblosen Nadeln abscheidet. Rasch erhitzt, schmelzen dieselben bei ungefähr  $320-325^{\circ}$  unter Zersetzung.

0.1543 g Sbst.: 0.3170 g AgCl.

$C_{13}H_6ON_2Cl_6$ . Ber. Cl 50.78. Gef. Cl 50.79.

Die Constitution dieser Substanz wurde ermittelt durch mehrstündiges Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf  $140-145^{\circ}$ ; hierbei entstanden Harnstoff und 2.4.6-Trichloranilin.

**Dichloramino-*symm.*-Di-2.4.6-trichlorphenyl-harnstoff,**  
 $CO(NCl.C_6H_2Cl_3)_2$ .

Der *symm.*-Di-2.4.6-trichlorphenyl-harnstoff ist in allen gebräuchlichen Solventien so wenig löslich, dass die Umwandlung desselben in sein Dichloraminoderivat nur schwierig vor sich geht. Man kommt indessen zum Ziel, wenn man das Material in einer grossen Menge Eisessig, der einen beträchtlichen Ueberschuss an Natriumacetat enthält, suspendirt und allmählich Chlorkalk einträgt, bis das Ganze in eine teigige Masse verwandelt ist. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich dann ein fester Körper ab, aus welchem die Dichloraminoverbindung mit warmem Chloroform extrahiert werden kann. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt der Dichloramino-*symm.*-di-2.4.6-trichlorphenyl-harnstoff als eine weisse krystallinische Masse. Aus einer Mischung von Chloroform und Petroläther scheidet er sich in schönen, farblosen, stark lichtbrechenden, vierseitigen Prismen ab, die von Domen begrenzt werden. Rasch erhitzt, schmilzt das Präparat bei ungefähr  $190^{\circ}$  unter Zersetzung.

0.2710 g Sbst.: 22.3 ccm n/10-Jodlösung.

$C_{13}H_4ON_2Cl_6$ . Ber. Cl (am Stickstoff) 14.54. Gef. Cl 14.58.

Chem. Laboratorium des St. Bartholomäus-Hospitals, London.

---

**167. F. D. Chattaway und K. J. P. Orton: Die Bromirung des symmetrischen Diphenylharnstoffes.**

(Eingegangen am 20. März 1901.)

Das erste Bromderivat des *symm.*-Diphenylharnstoffes wurde von Otto (diese Berichte 2, 408 [1869]) dargestellt, der es durch Erhitzen von Harnstoff mit Bromalin erhielt. Er beschreibt dasselbe als einen sehr schwer löslichen Körper, der in kleinen, regelmässigen Prismen krystallisiert und, ohne vorher zu schmelzen, beim Erhitzen auf  $220-225^{\circ}$  zu sublimieren beginnt. Durch Einwirkung von Brom

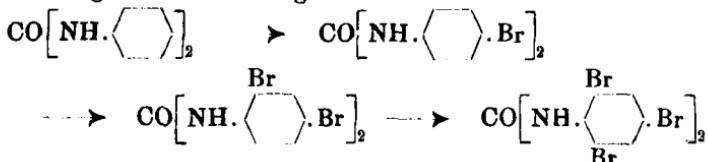
auf Diphenylthioharnstoff stellte Otto dann noch eine andere Substanz dar, welche er für einen Dibromdiphenylharnstoff hielt. Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Diphenylthioharnstoff mit Brom im Rohr auf 100° erhielt genannter Autor schliesslich einen Tetrabromdiphenylharnstoff. Letzterer wird als in Aggregaten weisser, seidenglänzender Nadeln krystallisirend beschrieben, welche beim Erhitzen auf 230—235° sublimiren, ohne vorher zu schmelzen. Bezuglich der Constitution dieser Körper hat Otto keine Angaben gemacht.

Sarauw (diese Berichte 15, 42 [1882]) stellte später den Di-*p*-bromphenyl-harnstoff durch Einleiten von Phosgen in eine Chloroformlösung des *p*-Bromanilins dar. Er beschreibt die Verbindung als sehr schwer löslich und in schneeweissen, glitzernden Blättchen krystallisirend, welche, ohne zu schmelzen, bei 225° sublimiren.

Eine Untersuchung über die Einwirkung des Broms auf *symm.*-Diphenylharnstoff wurde vor vielen Jahren von Claus (Ann. d. Chem. 179, 120 [1875]) begonnen. Derselbe fand jedoch, dass die Trennung der verschiedenen Producte schwierig ist, und war nur in der Abscheidung eines Dibromsubstitutionsproductes erfolgreich. Dass in dem Letzteren der *symm.*-Di-*p*-bromphenyl-harnstoff vorliegt, bewies Claus durch Erhitzen der Verbindung mit alkoholischem Ammoniak, wobei Harnstoff und *p*-Bromanilin entstanden.

Wie in der voranstehenden Abhandlung mitgetheilt wurde, bilden sich Chlorderivate des Diphenylharnstoffes bei der Umlagerung von Chloramino-*symm.*-diphenyl-harnstoffen. Wir sahen uns demzufolge veranlasst, auch die Einwirkung des Broms auf den *symm.*-Diphenylharnstoff zu untersuchen; hierbei gelang es uns festzustellen, dass das Brom auf genannte Substanz in völlig gleicher Weise einwirkt wie das Chlor. Unzweifelhaft entstehen auch in diesem Falle als intermediäre Producte Dibromamino-Derivate; aber wegen der sehr geringen Löslichkeit des Diphenylharnstoffes und der Unbeständigkeit dieser Stickstoffbromide in Gegenwart von Eisessig, gelang uns die Isolirung derselben nicht.

Das folgende Schema zeigt den Verlauf der Substitution:



Man erkennt, dass die substituierende Wirkung der Halogene im *symm.*-Diphenylharnstoff sich — vom Stickstoff aus gerechnet — successive auf dieselben Wasserstoffatome der Phenylkerne erstreckt, wie bei den Anilinen und Aniliden.

## Experimenteller Theil.

*symm.-Di-p-bromphenyl-harnstoff*,  $\text{CO}(\text{NH.C}_6\text{H}_4\text{.Br})_2$ , wird leicht erhalten durch Lösen von *symm.-Diphenylharnstoff* in heissem, mit überschüssigem Natriumacetat versetztem Eisessig und Zufügen der theoretischen, gleichfalls in Eisessig gelösten Menge Brom. Es entwickelt sich hierbei sehr viel Wärme, die Farbe des Broms verschwindet, und fast sofort beginnen sich lange, weisse Nadeln von nahezu reinem *Di-p-bromphenyl-harnstoff* abzuscheiden. Die Ausbeute ist gleich der theoretischen. Die Verbindung kann durch Umkristallisiren aus Eisessig oder Alkohol völlig rein erhalten werden; sie scheidet sich aus beiden Solventien in glitzernden, farblosen, dünnen, abgeflachten Prismen aus, welche oft 3 oder 4 cm Länge erreichen. Der *symm.-Di-p-bromphenyl-harnstoff* ist in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln nur wenig löslich, wird jedoch von siedendem Nitrobenzol leicht aufgenommen, aus welchem er auch bequem umkristallisiert werden kann. Rasch erhitzt, schmilzt der Körper bei ungefähr  $330^\circ$  unter Zersetzung. Da sowohl Otto als auch Sarauw das Aussehen der Krystalle anders beschreiben und angeben, dass die von ihnen erhaltenen Substanzen bei  $225^\circ$  sublimiren, ohne vorher zu schmelzen, so haben wir den Bromgehalt und die Constitution unserer Verbindung ermittelt.

0.2010 g Sbst.: 0.2046 g AgBr.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{Br}_2$ . Ber. Br 43.21. Gef. Br 43.32.

Durch mehrstündigtes Erhitzen mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf  $145^\circ$  lieferte unser Dibromdiphenylharnstoff ausschliesslich *p*-Bromanilin und Harnstoff.

*symm.-Di-2.4-dibromphenyl-harnstoff*,  $\text{CO}(\text{NH.C}_6\text{H}_3\text{Br}_2)_2$ , ist erhältlich durch Lösen, bezw. Suspendiren von *symm.-Di-p-bromphenyl-harnstoff* oder *symm.-Diphenylharnstoff* in siedendem Eisessig, der überschüssiges Natriumacetat enthält, und mehrständiges Kochen der Mischung in Gegenwart von überschüssigem Brom. Unter diesen Bedingungen geht die Reaction selbst bei sehr langer Dauer nicht erheblich weiter, als beabsichtigt wurde. Wendet man genügend Eisessig an, um das zuerst entstehende Dibromproduct in Lösung zu halten, so scheidet sich das Tetrabromderivat langsam in dünnen, farblosen Nadeln ab. Die Ausbeute ist nahezu gleich der theoretischen. Obgleich der *symm.-Di-2.4-dibromphenyl-harnstoff* nur sehr wenig löslich ist, kann er doch aus siedendem Eisessig oder Alkohol umkristallisiert werden; aus beiden Solventien scheidet er sich in langen, sehr dünnen, seidenglänzenden, farblosen Nadeln ab, die in siedendem Nitrobenzol mässig löslich sind und deshalb auch aus diesem Solvens gut umkristallisiert werden können. Die Verbindung schmilzt, rasch erhitzt, bei  $281^\circ$  unter theilweiser Zersetzung.

0.1570 g Sbst.: 0.2232 g Ag Br.

$C_{13}H_8ON_2Br_4$ . Ber. Br 60.57. Gef. Br 60.50.

Wird der *symm.*-Di-2.4-dibromphenyl-harnstoff im geschlossenen Rohr mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak mehrere Stunden auf 145—150° erhitzt, so entstehen Harnstoff und 2.4-Dibromanilin. Hierdurch ist die Constitution der Verbindung festgestellt.

*symm.*-Di-2.4.6-tribromphenyl-harnstoff,  $CO(NH_2C_6H_2Br_3)_2$ .

Der Eintritt eines dritten Bromatoms in die Benzolkerne des *symm.*-Di-2.4-dibromphenyl-harnstoffs erfolgt keineswegs leicht. Selbst wenn letztgenannte Verbindung in Eisessiglösung mit überschüssigem Natriumacetat und Brom viele Stunden gekocht wird, gehen nur wenige Procente derselben in das Hexabromderivat über. Erhitzt man aber die Tetrabromverbindung im geschlossenen Rohr mit wenig Eisessig, sowie den berechneten Mengen Natriumacetat und Brom so lange auf 130—135°, bis das Halogen nahezu verschwunden ist, so erfolgt die weitere Substitution; gleichzeitig wird jedoch ein erheblicher Theil des Materials zersetzt, während andererseits sich noch unverändertes Tetrabromderivat im Reactionsproduct vorfindet. Der Hexabrom- und Tetrabrom-Diphenylharnstoff sammeln sich in dem Rückstande an, welcher bei dem Extrahiren des Reactionsproductes mit heissem Alkohol hinterbleibt. Die vollständige Trennung dieser beiden Verbindungen ist schwierig, obwohl der Hexabromkörper in allen gebräuchlichen Solventien praktisch unlöslich ist; da jedoch auch das Tetrabromderivat sehr schwer löslich ist, so kann es in praxi nicht völlig entfernt werden. Als bestes Trennungsmittel erwies sich noch siedendes Nitrobenzol, von welchem die Tetrabromverbindung weit leichter aufgenommen wird als der Hexabromkörper. Das Reactionsproduct wurde demzufolge zunächst wiederholt mit siedendem Eisessig ausgezogen und hierauf mit siedendem Nitrobenzol behandelt. Der Rückstand krystallisierte dann aus siedendem Nitrobenzol in farblosen, haarfeinen Nadeln, welche, rasch erhitzt, bei ungefähr 320° unter Zersetzung schmolzen.

0.1180 g Sbst.: 0.1942 g Ag Br.

$C_{13}H_8ON_2Br_6$ . Ber. Br 69.95. Gef. Br 70.04.

Die Constitution des Hexabrom-diphenylharnstoffes wurde durch mehrstündigtes Erhitzen desselben mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 145—150° festgestellt; hierbei trat Spaltung in Harnstoff und 2.4.6-Tribromanilin ein.

Chemisches Laboratorium des St. Bartholomäus-Hospitals. London.