

und nach dem Abkühlen scheidet sich — besonders beim Reiben mit dem Glasstabe — eine braune Krystallmasse ab, die auf Ton abgepreßt wird. Zur Reinigung wird die Substanz in viel siedendem Eisessig gelöst, filtriert und zum Filtrate ein gleichgroßes Volumen heißen Wassers hinzugefügt. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich dann hübsche, glänzende Nadelchen von tiefbrauner Farbe ab. Die Ausbeute an dem reinen Produkte ist nur sehr gering: sie beträgt 0.15 g von 3 g Additionsprodukt.

0.0888 g Sbst. (bei 100° im Vakuum getr.): 0.2018 g CO<sub>2</sub>, 0.0388 g H<sub>2</sub>O. — 0.1036 g Sbst.: 17.5 ccm N (20.5°, 767.2 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 62.98, H 4.70, N 19.28.

Gef. » 62.92, » 4.89, » 19.48.

Die Verbindung bildet dunkelbraune Krystallnadeln von bläulichem Oberflächenschimmer und verpufft lebhaft beim Erhitzen auf dem Spatel. Einen eigentlichen Schmelzpunkt besitzt sie nicht, sondern zersetzt sich über 250° unter Verkohlung, nachdem sie sich vorher allmählich dunkel gefärbt hat.

## 77. Edmund O. von Lippmann:

### Ein merkwürdiges Vorkommen von Harnstoff.

(Eingegangen am 6. Januar 1923.)

Durch eine vor mehreren Monaten erschienene Arbeit der HHrn. Matignon und Fréjacques<sup>1)</sup> wurde ich an eine ältere Beobachtung erinnert, die weiter zu verfolgen mir nie mehr Gelegenheit geboten war, die ich jedoch nicht gerne ganz der Vergessenheit anheimgeben möchte.

In einer mährischen Rüben-Zuckerfabrik, die ich vor Jahren besuchte, wurde mir ein eigentümlicher Niederschlag übergeben, der dem Maschinenmeister durch seine gute Krystallisation aufgefallen war; er fand ihn zufällig im blind verschraubten Endstücke eines seit längerem unbenutzten Rohrstranges, der von der Haupt-Dampfleitung des Kesselhauses abzweigte und unter mehrfachen Krümmungen teils sehr heiße, teils erheblich kältere Fabrikationsräume durchsetzte. Der Niederschlag, der das Ende des Rohres völlig ausfüllte, bestand aus einem etwas lockeren, aber harten Haufwerk miteinander verwachsener, schön ausgebildeter, säulenförmiger Krystalle, zeigte infolge geringen Gehaltes an Eisen- und Kupferoxyd schmutzige Färbung, und roch deutlich nach Ammoniak; da das Ammoniakwasser der Verdampfapparate, das während des betreffenden Betriebsjahres ungewöhnlich reich an Ammoniak gewesen sein soll, mit zum Speisen der Dampfkessel diente, hielt ihn der Chemiker der Fabrik, der zu weiterer Prüfung keine Zeit gefunden hatte, für das Ammoniumsalz einer flüchtigen organischen Säure. Die nähere Untersuchung ergab indessen ein ganz unerwartetes Ergebnis, das jedoch durch Hrn. Prof. Dr. H. Erdmann (damals noch in Halle) bestätigt wurde: es lag nämlich Harnstoff vor, der schon sehr rein war und durch Ausziehen und Umkrystallisieren (mittels heißen Alkohols und Wassers) leicht ganz rein erhalten werden konnte. Das Präparat bildete dann schöne lange Säulen vom Schmp. 133° und vom spez. Gew. 1.319, entsprach der Zusammensetzung CH<sub>4</sub>O.N<sub>2</sub> (gef. 19.85% C, 6.77% H, 46.47% N, 26.91% O; ber. 20.00, 6.67, 46.67, 26.66%), löste sich leicht

<sup>1)</sup> C. r. 174, 455; A. ch. [9] 17, 257; vergl. dazu Bailey, C. r. 175, 279.

in Wasser und heißem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol, ließ mit Quecksilbernitrat-Lösung den bekannten Niederschlag entstehen, und ergab mit Furol und Salzsäure die von H. Schiff beschriebene Farbenreaktion (Violett-färbung).

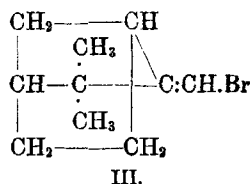
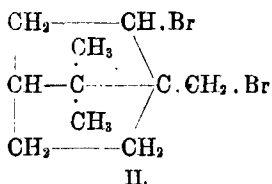
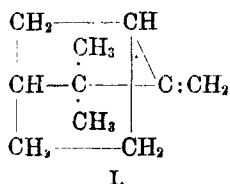
Schon 1888 berichtete ich in dem Fachblatte »Deutsche Zuckerindustrie« auf S. 521 über einen unter ganz ähnlichen Verhältnissen entstandenen kristallisierten Absatz aus den Dampfrohren einer Rübenzuckerfabrik, der anscheinend ein Gemisch von Ammoniumcarbonaten vorstellte, und als dessen Muttersubstanz ich primär gebildetes carbaminsaures Ammoniak ansah:  $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{NH}_4$  (die Kohlensäure konnte aus den Rübensäften, vielleicht auch aus dem benützten Speisewasser stammen). Aus carbaminsaurem Ammoniak geht aber bekanntlich durch Umlagerung auch Harnstoff hervor, in großer Menge z. B. schon beim Erhitzen unter Druck auf 130—140°, und die Einwirkung äußerer Umstände, sowie die Gegenwart verschiedener Beimengungen, beeinflussen diese Reaktion in sehr weitgehendem Maße; es ist daher durchaus möglich, daß auch in vorliegendem Falle carbaminsaures Ammoniak das Anfangsprodukt war, und daß es erst nachträglich und allmählich zum großen Teile in Harnstoff überging, der sich an geeigneter Stelle so wie beschrieben anhäufte.

## 78. P. Lipp: Notiz über die Bromierungsprodukte des *asymm.* Diphenyl-äthylens.

[Aus d. Org.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen<sup>1)</sup>]

(Eingegangen am 5. Januar 1923.)

Bei der Bromierung des Camphens (I) läßt sich bekanntlich das zunächst zu erwartende normale Dibromid nicht fassen, sondern nur zwei sekundäre Reaktionsprodukte, das  $\omega, 2$ -Dibrom-camphan (II) und das  $\omega$ -Brom-camphen (III). Über den Reaktionsmechanismus, der zu ihrer Bildung führt, über die Konstitution dieser beiden Bromierungsprodukte und einige neue Umwandlungen derselben habe ich unlängst im Bredt-Jubiläumsheft<sup>2)</sup> berichtet.



Die dort mitgeteilten Beobachtungen gaben Veranlassung dazu, weitere einseitig substituierte Äthylene zum Vergleich heranzuziehen. Zunächst sollte am *asymm.* Diphenyl-äthylen (IV) untersucht werden, ob vielleicht hier das primäre Additionsprodukt von Brom an die Äthylenbindung etwas beständiger ist, als beim Camphen und sich infolgedessen aus der

<sup>1)</sup> ausgeführt mit Mitteln der A.-Classe-Jubiläumssstiftung, deren Kuratorium ich für das Entgegenkommen verbindlichst danke.

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 105, 50 [1922].