

zukommt, wird Phosphor mit 3.84469 pCt. in demselben und in der Glycerinphosphorsäure = $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{O} \cdot \text{PO}(\text{OH})_2$ mit 18.04 pCt. vertreten sein, beziehungsweise mit 0,27681 und 0,21648 g in 100 g Eigelb. — Man wird somit, wenn bei der Arbeit die nothwendige Sorgfalt nicht ausser Acht gelassen, also eine theilweise Zersetzung des Lecithins nicht herbeigeführt worden ist, aus dem Vorhandensein von 1.12902 g Phosphorsäure (entsprechend 0.49329 g Phosphor) die in einem in geeigneter Weise mit Salpeterzusatz veraschten Aetherextract gefunden worden, auf das Vorhandensein von je 100 g Eidotter schliessen dürfen. Diese Methode ist um so zuverlässiger, weil ein Zusatz von Körpern mit ätherlöslicher Phosphorsäure zu Gegenständen, die auf Eisubstanzgehalt geprüft werden sollen, wohl mit grösseren Kosten und Schwierigkeiten verbunden ist, als ein Zusatz an wirklichem Eigelb. Dieselbe wende ich vornehmlich bei gerichtlich chemischen Untersuchungen an und werde ich nicht verfehlen, über den für die einzelnen wichtigeren Fälle einzuschlagenden Weg — sobald die experimentellen Arbeiten abgeschlossen sein werden — zu berichten.

Das Verfahren muss selbstverständlich den zu prüfenden Gegenständen — mit denen die Eisubstanz eventuell in Verbindung sein soll — und den jeweiligen Verhältnissen angepasst werden.

Berlin, im Februar 1890.

62. Otto Kym: Beitrag zur Kenntniss der aromatischen Harnstoffchloride.

(Eingegangen am 1. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach Michler gehen das Diphenyl-, Methylphenyl- und Aethylphenylamin durch Phosgen in das Diphenyl-¹⁾, Methylphenyl-²⁾ und Aethylphenylharnstoffchlorid³⁾ über.

Harnstoffchloride anderer secundärer aromatischer Amine scheinen noch nicht bekannt zu sein.

Ich habe, auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Merz, die Einwirkung des Phosgens auf das Phenyl- β -naphthylamin und β -Dinaphthylamin studirt und ferner einige Derivate und Reactionsverhältnisse der hierbei erhaltenen Harnstoffchloride untersucht.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1666.

²⁾ Diese Berichte XII, 1165.

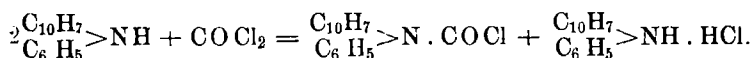
³⁾ Diese Berichte IX, 399.

Phenyl- β -naphtylharnstoffchlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_7 > \text{N} \cdot \text{COCl}$.

Vermischte kalte benzolische Lösungen von Diphenylamin und Phosgen scheiden sofort salzsaures Diphenylamin ab und Diphenylaminharnstoffchlorid bleibt gelöst.

Nicht so verhält sich das Phenyl- β -naphtylamin. Zu dessen verdünnter benzolischer Lösung wurde Phosgen in 20procentiger Toluollösung bis zum halb molecularen Betrag gesetzt.

Erwartete Reaction:



Die kalte Flüssigkeit blieb über eine Stunde klar, worauf sich salzsaures Salz langsam auszuscheiden begann, welche Ausscheidung mehrere Stunden anhält. Besser wird auf dem Wasserbade ganz gelinde erwärmt. Nach kurzer Zeit (etwa $\frac{1}{4}$ Stunde) fällt plötzlich massenhaft fast weisses salzsaures Phenyl- β -naphtylamin nieder und die Reaction vollendet sich dann in ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde. Das Filtrat vom salzsauren Salz wurde stark eingeengt. Aus der rückständigen und freiwillig abdunstenden Toluollösung schossen reichlich grauweisse, warzige Krystalle an. Sie sind durch Waschen mit verdünntem Alkohol von der dunklen Mutterlauge befreit und durch wiederholte Krystallisation aus heissem Alkohol rein erhalten worden.

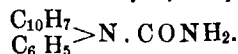
Ausbeute sehr gut.

Der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Chlorbefund stimmten auf Phenylnaphtylharnstoffchlorid, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{NOCl}$.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	72.47	72.45	— pCt.
Wasserstoff	4.26	4.56	— „
Chlor	12.61	12.93	12.63 „

Das neue Harnstoffchlorid krystallisirt in kleinen, glänzenden, weissen Blättchen vom Schmelzpunkt $101-102^\circ$. Löst sich: in kaltem Alkohol spärlich, Eisessig spärlich, Benzol leicht, bei Siedhitze in Alkohol leicht, noch mehr in Eisessig und maximal in Benzol.

Unsymmetrischer Phenyl- β -naphtylharnstoff,



Phenyl- β -naphtylharnstoffchlorid und überschüssiges alkoholisches Ammoniak wurden 1 Stunde unter Verschluss auf 120° erhitzt.

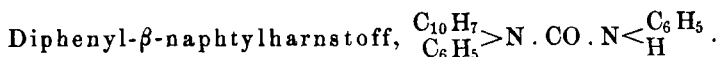
Neben offenbar noch unverändertem Harnstoffchlorid fanden sich einige weisse, ziemlich lange Nadeln. Ich habe daher höher, 2 Stunden auf $130-135^\circ$, erhitzt. Nun hatten sich Nadeln in reichlicher Menge gebildet. Sie sind durch Krystallisation aus heissem Alkohol rein erhalten worden.

Nach Analysenergebniss war der erwartete unsymmetrische Harnstoff, $C_{17}H_{14}N_2O$, entstanden.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	77.68	78.06 pCt.
Wasserstoff	5.34	5.61 »

Der Phenyl- β -naphtylharnstoff bildet ziemlich lange weisse Nadeln vom festen Schmelzpunkt $189-190^\circ$. Löst sich in kaltem Alkohol, Benzol oder Eisessig wenig, in den beiden ersten heissen Flüssigkeiten ziemlich leicht, in heissem Eisessig leicht.

Ausbeute an Phenylnaphtylharnstoff gut.



Erste Versuche mit Phenyl- β -naphtylharnstoffchlorid und ohne weiteres mit Anilin bei 130° fielen sehr mangelhaft aus.

Ich bin daher nach Michler verfahren, welcher den Triphenylharnstoff durch Erhitzen einer Lösung von Diphenylharnstoffchlorid in Chloroform mit Anilin in reichlicher Menge erhielt ¹⁾.

Phenyl- β -naphtylharnstoffchlorid wurde in Chloroform gelöst und mit der doppelt molecularen Menge Anilin $\frac{1}{2}$ Stunde auf 130° erhitzt. Braugelbe Chloroformlösung.

Beim Oeffnen des Versuchsrohres erfolgte geringe krystallinische Ausscheidung. Das Chloroform wurde abgedunstet. Rückstand eine glasig amorphe, harte, hellgraue Masse. Sie ist mit verdünnter, warmer Salzsäure und warmem Wasser ausgezogen, dann in kochendem Weingeist gelöst worden. Dieser lieferte kleine grauweisse und bei erneuter Krystallisation weisse Blättchen vom festen Schmelzpunkt 132 bis 133° .

Ihre Analyse stimmte auf einen Diphenylnaphtylharnstoff, $C_{23}H_{18}N_2O$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	81.66	81.49 pCt.
Wasserstoff	5.33	5.48 »

Der neue Harnstoff löst sich: in kaltem Alkohol spärlich, Eisessig ziemlich leicht, Benzol leicht; von den heissen Flüssigkeiten wird er leicht und zwar von Benzol sehr leicht gelöst.

Nach Michler (loc. cit.) wird der Triphenylharnstoff beim Erhitzen mit Anilin in Carbanilid und Diphenylamin zerlegt. Ganz entsprechend verhält sich der Diphenyl- β -naphtylharnstoff.

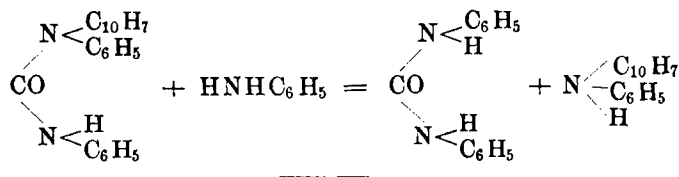
Phenyl- β -naphtylharnstoffchlorid wurde mit überschüssigem Anilin ca. $\frac{1}{2}$ Stunde rückfliessend gekocht. Die erkaltete, noch klare Flüssig-

¹⁾ Diese Berichte IX, 398.

keit schied beim Uebersättigen mit verdünnter Salzsäure reichlich eine blasseröthliche krystallinische Masse aus. Diese schoss aus warmem Alkohol in farblosen Krystallen an, welche umkrystallisirt wurden und nun glänzende, spiessige Nadeln vom Schmelzpunkt des Diphenylharnstoffs, 235° , bildeten. Auch die Löslichkeitsverhältnisse u. s. w. stimmten durchaus auf diesen Körper.

Die stark eingeeengte Mutterlauge der ersten Krystallisation lieferte büschlige, schwach röthliche Nadelchen. Umkrystallisirt, besaßen sie den Schmelzpunkt 108° und überhaupt alle Eigenschaften des Phenyl- β -naphtylamins.

Hiernach war der zunächst entstandene Diphenyl- β -naphtylharnstoff gemäss folgender Gleichung zersetzt worden:

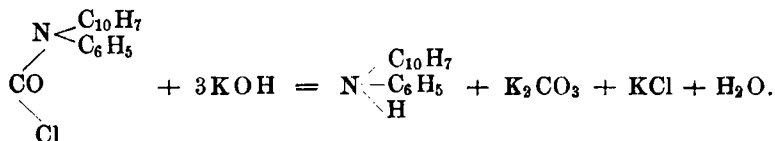


Versuche, den Diphenyl- β -dinaphtylharnstoff so zu bereiten, wie Michler den Tetraphenylharnstoff dargestellt hat, führten noch nicht zum Ziel.

Beim Erhitzen des Phenyl- β -naphtylharnstoffchlorids mit Phenyl- β -naphtylamin allein auf 220 — 225° oder mitsammt etwas Zinkstaub auf 120 — 125° entstand unerquickliche, harzige, nicht nutzbare Substanz. Aus letzterer Schmelze liess sich etwas Naphtylphenylamin isoliren.

Phenyl- β -naphtylharnstoffchlorid und kochende alkoholische Kalilauge scheiden Alkalimetallsalz ab. Das stark eingeeengte Filtrat krystallisirte in langen, grauweissen Nadeln, welche nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 108° des Phenyl- β -naphtylamins und sein übriges Verhalten zeigten.

Das Harnstoffchlorid hatte folgende Zersetzung erfahren:



β -Dinaphtylharnstoffchlorid, $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{N} \cdot \text{COCl}$.

Vorversuche ergaben, dass Phosgen auf das β -Dinaphtylamin noch weit schwieriger einwirkt als auf das Phenyl- β -naphtylamin.

In der Kälte, auch bei Wasserbadtemperatur war die Reaction Null und selbst bei 130 — 140° ging sie nur sehr langsam vor sich.

Nach einstündigem Erhitzen gleicher Moleküle β -Dinaphtylamin und Phosgen in 20procentiger Toluollösung auf diese Temperatur fand sich das meiste Amin unverändert vor.

Ich habe daher eine andere gleiche Mischung 1½ Stunde auf 150—160° erhitzt. Inhalt des Versuchsrohrs eine gelbliche, undeutlich krystallinische Masse und braune Toluollösung. Geruch des Phosgens verschwunden, aber derjenige von Chlorwasserstoff zu erkennen. Die feste Substanz wurde abgesogen und mit etwas Benzol gewaschen. Sie erwies sich als salzsaures β -Dinaphtylamin. Nach der Behandlung mit etwas Ammoniak und durch Krystallisation aus heissem Benzol erhielt ich silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 171° und den übrigen Eigenschaften des β -Dinaphtylamins.

Das stark eingeeengte Filtrat von der salzsauren Verbindung liess beim weiteren Abdunsten sehr viel braungelbe, krystallinische Substanz zurück. Sie ist mit Weingeist gewaschen und in Benzol gelöst worden. Eingeleiteter Chlorwasserstoff fällte noch etwas β -Dinaphtylamin. Ich versetzte das stark concentrirte Filtrat davon mit so viel warmem Weingeist, dass es eben klar blieb. Beim Erkalten bildete sich eine gelbliche, reichliche Ausscheidung, welche durch erneutes Umlösen aus Benzol-Alkohol weiss und von festem Schmelzpunkt erhalten wurde.

Das Analysenresultat stimmte auf das erwartete Dinaphtylharnstoffchlorid, $C_{21}H_{14}NOCl$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	76.02	75.92 pCt.
Wasserstoff	4.22	4.48 „
Chlor	10.71	10.89 „

Das β -Dinaphtylharnstoffchlorid bildet weisse, krystallinische, blumenkohlartige Gruppen vom Schmelzpunkt 173°. Löst sich: in Alkohol resp. Eisessig und Benzol in der Kälte spurenweise, wenig, leicht, bei Siedhitze sehr wenig, leicht, ausserordentlich leicht.

Ausbeute an Harnstoffchlorid recht befriedigend.

Unsymmetrischer β -Dinaphtylharnstoff,
 $(C_{10}H_7)_2N.CO.NH_2$.

β -Dinaphtylharnstoffchlorid wurde mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak ½ Stunde auf 120° erhitzt. Neben langen, weissen, spiessigen Nadeln liess sich noch sehr viel unverändertes Harnstoffchlorid erkennen. Auch nach weiterem, einstündigem Erhitzen auf 130—135° war es nicht ganz verschwunden, dagegen nach dem dritten Erhitzen während 1 Stunde auf 140°. Das Versuchsrohr enthielt jetzt zahlreiche Nadeln vorhin angegebener Art. Ich habe sie mit Wasser gewaschen (behufs Entfernung von anhängendem Salmiak),

dann aus Alkohol krystallisirt und umkrystallisirt. Sie schmolzen nun unveränderlich bei 192—193°.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{21}H_{16}N_2O$	Gefunden
Kohlenstoff	80.77	80.48 pCt
Wasserstoff	5.13	5.27 »

Der unsymmetrische β -Dinaphtylharnstoff bildet weisse, bei raschem Krystallisiren feine, büschlige, sonst spiessige, ziemlich grosse Nadeln. Löst sich: in Alkohol resp. Eisessig, Benzol in der Kälte übereinstimmend wenig, bei Siedhitze ziemlich leicht, leicht und wieder leicht.

Phenyl- β -dinaphtylharnstoff,
($C_{10}H_7$)₂N.CO.NH.C₆H₅.

Dargestellt aus β -Dinaphtylharnstoffchlorid und Anilin (1 : 2 Moleküle) in Chloroformlösung bei 130°.

Röhreninhalt braungelbe Flüssigkeit und krystallinische Ausscheidung. Chloroform ist verjagt, Rückstand mit salzsäurehaltigem warmem Wasser ausgezogen, dann aus kochendem Alkohol wiederholt krystallisirt worden.

Ich erhielt in guter Ausbeute ziemlich lange, weisse, büschlig gestellte Nadeln vom festen Schmelzpunkt 181—182°.

Das Analysenergebniss stimmte auf einen Phenylidinaphtylharnstoff, $C_{27}H_{20}N_2O$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	83.51	83.13 pCt.
Wasserstoff	5.15	5.32 »

Offenbar derselbe Harnstoff ist schon von W. Gebhardt¹⁾ aus β -Dinaphtylamin und Carbanil dargestellt worden. Gebhardt giebt den Schmelzpunkt etwas niedriger an, zu 179°, und erwähnt, dass die Verbindung in kaltem Alkohol fast unlöslich sei und sich auch in warmem nicht sehr löse, womit meine Beobachtungen stimmen.

Durch kochendes Anilin wird der Phenyl- β -dinaphtylharnstoff leicht gelöst. Ich habe $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt. Beim Erkalten und in grosser Menge auf Zusatz von verdünnter Salzsäure schied sich feste, krystallinische Substanz aus. Diese krystallisirte aus vielem siedendem Weingeist in farblosen Blättchen und, nach der Concentration des Filtrats, in feinen, fast weissen Nadeln. Erneutes Umlösen aus Weingeist liess jene Krystalle mit dem Schmelzpunkt 171° des β -Dinaphtylamins, diese mit demjenigen des Carbanilids 235°, und völlig weiss erhalten.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 3039.

Auch die anderen Eigenschaften bewiesen das Vorliegen soeben genannter Körper.

Die Metamorphose des Phenyl- β -dinaphtylharnstoffs erfolgt ganz glatt.

Die Darstellung von β -Tetranaphtylharnstoff ist durch mehrere Versuche angestrebt worden. Doch erwies sich das Gemisch aus β -Dinaphtylamin und seinem Harnstoffchlorid — auch nach Zusatz von etwas Zinkstaub — als wenig reactionsfähig, so dass bei 300° noch keine merkliche Einwirkung stattfand.

Durch überschüssige alkoholische Kalilauge wird das β -Dinaphtylharnstoffchlorid beim Erhitzen leicht zersetzt. Es löste sich, aber darauf trat bald eine krystallinische Ausscheidung ein, welche sich nach der Krystallisation aus Benzol als β -Dinaphtylamin erwies. (Schmelzpunkt 171°.) Daneben waren natürlich Chlormetall und Metallcarbonat entstanden.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Mittheilung betrifft zwei neue Harnstoffchloride: das Phenyl- β -naphtylharnstoffchlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{COCl}$, und Di- β -naphtylharnstoffchlorid, $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{NCOCl}$, sowie einige ihrer Derivate.

Ausgangssubstanzen: Phosgen (in Toluol gelöst) und Phenyl- β -naphtyl- resp. β -Dinaphtylamin.

Reaction geht nicht so leicht als zwischen Diphenylamin und Phosgen. Dieses wirkt auf die Phenylnaphtylbase nur beim Erwärmen rasch ein, auf das β -Dinaphtylamin bei 100° noch nicht, bei 130—140° langsam und erst bei 150—160° in befriedigender Weise.

Das Phenyl- β -naphtylharnstoffchlorid bildet glänzende, weisse Blättchen, das β -Dinaphtylharnstoffchlorid weisse, krystallinische, blumenkohlartige Gruppen. Jenes schmilzt bei 101—102°, dieses bei 173°. Beide Chloride lösen sich bei Siedhitze sehr leicht in Benzol, die Phenylnaphtylverbindung leicht auch in Weingeist, die Dinaphtylverbindung nur wenig.

Durch Erhitzen der Harnstoffchloride a) mit weingeistigem Ammoniak b) mit Anilin auf etwa 130—140° wurden a) unsymm. Phenyl- β -naphtylharnstoff, $(\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ und unsymm. β -Dinaphtylharnstoff, $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, b) Diphenyl- β -naphtylharnstoff, $(\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$, und Phenyl- β -dinaphtylharnstoff, $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, dargestellt. Insgesamt gut krystallisirende Verbindungen. Schmelzpunkte, nach obiger Folge aufgeführt, liegen bei: a) 189—190°, 192—193°; b) 132—133°, 181—182°.

Beim Kochen mit Anilin wurden der Diphenyl- β -naphtyl- und Phenyl- β -dinaphtylharnstoff glatt umgewandelt in Carbanilid und Phenyl- β -naphtylamin, bezw. β -Dinaphtylamin.

Die Darstellung von Diphenyl- β -dinaphtylharnstoff und β -Tetranaphtylharnstoff (aus den Harnstoffchloriden und zugehörigen Aminen) hat noch nicht gelingen wollen.

Kochende alkoholische Kalilauge zersetzt das Phenyl- β -naphtyl- und β -Dinaphtylharnstoffchlorid unter glatter Bildung von Phenyl- β -naphtylamin, bezw. β -Dinaphtylamin.

Noch sei erwähnt, dass Phosgen auch auf das Thio- β -dinaphtylamin einwirkt — indessen etwas schwieriger als auf das β -Dinaphtylamin selbst. Jedenfalls entsteht das zu gewärtigende Harnstoffchlorid.

Mit Thiodiphenylamin setzt sich das Phosgen leicht um.

Leider erlaubte mir die Zeit nicht, auch diese Reaktionsverhältnisse zu untersuchen¹⁾.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

63. E. Borsbach: Ueber einige Metallochinolide und Chinolindoppelsalze²⁾.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der Kgl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 10. Februar.)

Die ersten Verbindungen von Chinolin mit Metallsalzen sind schon im Jahre 1843 von A. W. Hofmann³⁾, gelegentlich seiner Untersuchungen über das Steinkohlentheerchinolin, beschrieben worden. Es sind dort angeführt das Chinolinplatinchlorid und das Mercurichinolinchlorhydrat. Bromeis⁴⁾ hat im Jahre 1844 das wasserfreie Platindoppelsalz analysirt, während das von Hofmann beschriebene mit 2 Molekülen Wasser krystallisirte. Nach Baeyer⁵⁾ bildet sich beim

¹⁾ Hr. Paschkovezky hat die Fortsetzung der Untersuchung übernommen. V. M.

²⁾ Diese Abhandlung war schon im Drucke begriffen, als eine Arbeit von B. Lachowicz in den Monatsheften für Chemie (Wien, December 1889) erschien, in der auch einige Chinolinsalze beschrieben werden.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 47.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 52.

⁵⁾ Diese Berichte XII, 2.