

Das *Tetrachlortoluol*  $\text{C}_6\text{HCl}_4(\text{CH}_3)$  wird aus den Chlorsubstituten des Toluols eben so wie das Trichlortoluol gewonnen. Es krystallisirt aus Aether in feinen Nadeln, die bei  $96^\circ$  schmelzen, bei  $276^\circ,5$  sieden und bei sechszehnstündigem Erhitzen mit Wasser auf 200 bis  $220^\circ$  nicht angegriffen werden.

0,367 Grm. lieferten 0,916  $\text{AgCl} = 61,1$  pC.  $\text{Cl}$ ;

$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_4$  verlangt 61,7 " " .

Den 7. Mai 1866.

## Ueber eine neue Klasse zusammengesetzter Harnstoffe;

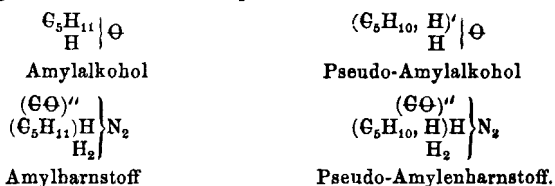
von A. Wurtz \*).

Als ich in meiner Abhandlung über den Pseudo-Amylalkohol die Einwirkung des jodwasserstoffsäuren Amylens auf das cyansaure Silber beschrieb, erwähnte ich des cyansauren Amylens ( $\text{C}_5\text{H}_{10}$ , H)  $\text{Cy}\Theta$ . Ich betrachtete diesen Aether als mit dem cyansauren Amyl ( $\text{C}_5\text{H}_{11}$ )  $\text{Cy}\Theta$  isomer. Die im Folgenden mitzutheilenden Versuche lassen bezüglich dieser Isomerie keinen Zweifel.

Wie nämlich das cyansaure Amyl unter Aufnahme der Elemente des Ammoniak's Amylharnstoff giebt, so giebt das cyansaure Amylen unter denselben Umständen einen mit dem Amylharnstoff isomeren Harnstoff. Die mit dem cyansauren Amylen homologen Verbindungen, welche man leicht mittelst der Jodwasserstoffsäure-Verbindungen des Butylens, des Hexylens u. s. w. darstellen wird, werden mit dem Ammoniak

\*) Compt. rend. LXII, 944.

Harnstoffe geben, die mit den von mir vor achtzehn Jahren dargestellten isomer sind. Ohne Zweifel bestehen zwischen diesen neuen Körpern und den eigentlich so genannten Harnstoffen dieselben Beziehungen, wie zwischen den Pseudo-Alkoholen und den Alkoholen, und für die zwischen allen diesen Producten statthabende Isomerie wird dieselbe Erklärung zulässig sein. Das Amylen bewahrt, in dem Pseudo-Alkohol und allen an ihn sich anschliessenden Producten, eine gewisse Selbstständigkeit, welche Vorstellung sich in den folgenden Formeln ausspricht :



Zur Darstellung des von dem cyansauren Amylen sich ableitenden Pseudo-Harnstoffs stellt man zunächst das cyansaure Amylen durch Behandlung des cyansauren Silbers mit jodwasserstoffsauerm Amylen dar. Nachdem man diese beiden Körper bei sehr niedriger Temperatur gemengt hat, erhitzt man und sammelt das Product in gut abgekühlten Vorlagen auf. Die destillierte Flüssigkeit, welche einen heftig reizenden Geruch hat, wird mit einem Ueberschusse von wässerigem Ammoniak geschüttelt. Bis zum andern Tage gesteht sie zu einer festen Masse, welche ein neuer Harnstoff ist. Man scheidet dieselbe von der ammoniakalischen Flüssigkeit, preßt sie zwischen Fließpapier und läßt sie mit einer grossen Menge Wasser sieden. Sie löst sich darin und krystallisirt bei dem Erkalten der Lösung in schönen Nadeln.

Diese Krystalle schmelzen gegen  $151^0$  \*). In einer offenen Röhre erhitzt verflüchtigt sich der Pseudo-Harnstoff

\*) Durch wiederholtes Schmelzen scheint der Schmelzpunkt herabgedrückt zu werden.

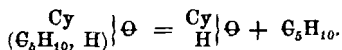
theilweise unter Bildung eines krystallinischen Sublimats, aber zugleich macht sich ein ammoniakalischer Geruch als Anzeichen theilweiser Zersetzung bemerkbar. Der neue Harnstoff ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; 1 Th. des Pseudo-Harnstoffs braucht zur Lösung 79,3 Th. Wasser von 27°.

Erhitzt man den Pseudo-Amylenharnstoff in zugeschmolzenen Röhren mit einer sehr concentrirten Lösung von Aetzkali, so spaltet er sich, bei 140 bis 150°, zu Kohlensäure, Ammoniak und einer flüssigen Base, die flüchtiger ist als das Amylamin, zu welchem sie in sehr merkwürdigen Beziehungen der Isomerie steht; ich werde sie nächstens als *Isoamylamin* genauer beschreiben.

Befeuchtet man die Krystalle des Pseudo-Amylenharnstoffs mit Salpetersäure, die mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, so verwandeln sie sich in eine ölige schwere Flüssigkeit, welche eine Schichte unterhalb der sauren Flüssigkeit bildet. Dieselbe ist eine Salpetersäure-Verbindung. Während einiger Zeit in einer trockenen Atmosphäre erhalten, bedeckt sich diese Flüssigkeit mit einigen Krystallen; sie scheint unter diesen Umständen Salpetersäure zu verlieren. Die saure Mutterlauge, aus welcher sie sich abschied, giebt nach dem Eindampfen Krystalle von salpetersaurem Harnstoff. Also verliert bei der Einwirkung der überschüssigen Salpetersäure der Pseudo-Amylenharnstoff Amylen und wandelt er sich zu Harnstoff um, der mit der Salpetersäure vereinigt bleibt. Wir finden hier wieder diese Neigung, welche die Pseudo-Alkohole und alle an sie sich anschließende Producte besitzen: sich unter Hervorbringung der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  zu spalten.

Das cyansaure Amylen selbst besitzt diese Neigung; im Augenblick, wo es sich bei der Einwirkung von jodwasserstoffsäurem Amylen auf cyansaures Silber bildet, spaltet es

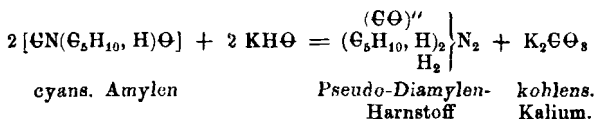
sich theilweise zu Amylen und Cyansäure, die sich dem Hauptproduct der Reaction (cyansaurem Amylen) beimischen :



Schüttelt man nämlich das Product mit Ammoniak, so entsteht immer, neben dem Pseudo-Amylenharnstoff, eine kleine Menge gewöhnlichen Harnstoffs, welche mit einem Theil des Pseudo-Harnstoffs in der ammoniakalischen Flüssigkeit gelöst bleibt. Die ungleiche Löslichkeit der beiden Harnstoffe giebt das Mittel ab, sie leicht von einander zu trennen.

Da ich die Isomerie zwischen dem Pseudo-Amylenharnstoff und dem Amylharnstoff aufser Zweifel setzen wollte, habe ich den letzteren dargestellt und vergleichungsweise untersucht. Er krystallisirt in weissen Blättern, welche stark glänzend und leicht von den Nadeln zu unterscheiden sind, welche die isomere Verbindung bildet. Er ist etwa dreimal löslicher in Wasser, als die letztere; 1 Th. Amylharnstoff braucht zur Lösung 28,1 Th. Wasser von 27°. Er schmilzt bei 120°. Mit Salpetersäure befeuchtet bildet er eine flüssige salpetersaure Verbindung.

*Einwirkung des Kali's auf das cyansaure Amylen.* — Bekanntlich spaltet sich das cyansaure Amyl bei der Einwirkung von Aetzkali zu Kohlensäure und Amylamin. Das mit ihm isomere cyansaure Amylen erleidet nicht eine ähnliche Zersetzung; es wandelt sich unter diesen Umständen zu einem Harnstoff um, welcher die Zusammensetzung des Pseudo-Diamylenharnstoffs besitzt :



Dieser Körper sublimirt in den zugeschmolzenen Kolben, in welchen man die Operation vornimmt, zu schönen farb-

losen Nadeln. Man reinigt ihn durch Auflösen in Alkohol und Zusetzen von Wasser, bis die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt; der neue Harnstoff scheidet sich dann in schönen glänzenden Nadeln aus. Er ist sehr flüchtig. In einer Röhre erhitzt sublimirt er, ohne zu schmelzen, zu einem Netzwerk sehr feiner und leichter Nadeln. Er ist fast unlöslich in Wasser. Er löst sich in Salpetersäure, und diese Lösung wird durch Wasser gefällt. Er wird durch Kali bei der Temperatur des siedenden Oeles nicht angegriffen.

Läfst man das cyansaure Amylen mit Wasser zusammen stehen, so spaltet es sich zu Kohlensäure und einem Harnstoff, welcher die Zusammensetzung des vorhergehenden besitzt.

---

## Untersuchungen über Isomerie in der Benzöereihe.

### Sechste Abhandlung.

#### Ueber das Verhalten der Homologen des Benzols gegen Chlor;

von *F. Beilstein* und *P. Geitner*.

---

Cannizzaro \*) hat bekanntlich die interessante Beobachtung gemacht, daß das einfach-gechlorte Toluol identisch ist mit der Chlorverbindung des Benzylalkohols. Aus Chlortoluol liefs sich essigsäures Benzyl und Benzylalkohol gewinnen. Abweichend vom indifferenten Chlorbenzol  $C_6H_5Cl$

---

\*) Diese Annalen XCVI, 246.