

## II. Ueber die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Methylnitramin;

von *Roland Scholl* und *Karl Holdermann*.

Phenylisocyanat, welches seinerzeit zur Beantwortung der Constitutionsfrage der Nitrimine mit herangezogen wurde<sup>1)</sup>, kann nach neueren Untersuchungen nicht mehr als zuverlässiges Reagens auf tautomere Verbindungen betrachtet werden<sup>2)</sup>. Die aus der Indifferenz der Nitrimine gegen Phenylisocyanat einerseits, der Reactionsfähigkeit des Methylnitramins<sup>3)</sup> anderseits gezogene Schluss, dass die Nitrimine die zweite der beiden Gruppierungen



enthalten, hat dadurch an Beweiskraft eingebüsst, wenn er auch im Zusammenhange mit anderen Beweismitteln seine Bedeutung nicht verloren hat.

Im Folgenden sind die auf die Einwirkung des Phenylisocyanats auf Methylnitramin bezüglichen experimentellen Daten mitgetheilt. Das Methylnitramin wurde nach dem bewährten Verfahren von Franchimont und Klobbie<sup>4)</sup> gewonnen, indem wir als Ausgangsmaterial statt des dort verwendeten Methylcarbaminsäuremethylesters den Aethylester benutzten<sup>5)</sup>, der uns gerade in grösserer Menge zur Verfügung stand. Das Phenylisocyanat stellten wir nach den Angaben von Michael<sup>6)</sup>

<sup>1)</sup> Scholl, diese Annalen **338**, 7 (1905).

<sup>2)</sup> Michael, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 22 (1905); Dieckmann, Hoppe und Stein, ebenda **37**, 4627 (1904); Dieckmann und Kämmerer, ebenda **38**, 2977 [1905]); vergl. auch Goldschmidt, ebenda **38**, 1096 (1905).

<sup>3)</sup> Demgegenüber ist bemerkenswerth, dass das Nitramid nach Thiele und Lachmann (diese Annalen **288**, 275 (1895) mit Phenylisocyanat nicht reagirt.

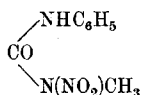
<sup>4)</sup> Rec. trav. chim. **7**, 354 (1888).

<sup>5)</sup> Vergl. Thiele u. Lachmann, diese Annalen **288**, 291 (1895).

<sup>6)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 42 Anmerkung (1905).

dar und erhielten dadurch wie dieser ein Reagens, welches, vielleicht (vergl. unten) in Folge eines geringen Gehaltes an Phenylurethan, activer war als ein von Kahlbaum bezogenes Präparat <sup>7)</sup>.

*a,a-Nitromethyl-b-phenylharnstoff,*



Werden 3,4 g Methylnitramin in 5,5 g „actives“ Phenylisocyanat eingetragen, so beginnt fast sofort, während das Methylnitramin mit gelblicher Farbe in Lösung geht, eine langsam ansteigende Temperaturerhöhung. Sobald die Temperatur, was nach wenigen Minuten der Fall ist, auf 35—40° gestiegen ist und eine lebhafte Gasentwicklung einsetzt, wird *allmählich*, und zwar in dem Maasse ein Raumtheil wasserfreier Aether zugesetzt, dass die Temperatur auf der angegebenen Höhe stehen bleibt. Als bald beginnt die Abscheidung farbloser, kleiner Krystalle, die nach etwa 1/2 Stunde die ganze Flüssigkeit erfüllen. Nach dem Erkalten wird die Krystallmasse mit Hülfe von Ligroin auf ein Filter gebracht, bis zur Farblosigkeit mit wenig absolutem Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 6,2 g.

Verwendet man für die Reaction frisches Kahlbaum'sches Phenylisocyanat, so tritt die Reaction verhältnissmässig langsam ein, rascher, wenn das Phenylisocyanat aus einem angebrochenem Gefäss stammte oder man der Mischung von vornherein ein klein wenig Harnstoff zusetzte. Auf einer solchen katalytisch erkannten Beimengung (Phenylurethan?) beruht wohl auch die Wirkung des Michael'schen „activen“ Phenylisocyanats.

Zur Reinigung werden die Krystalle in 40 g trockenem Aceton kalt gelöst; die Lösung wird mit 200 ccm Petroläther

<sup>7)</sup> Vergl. hierzu Dieckmann, Hoppe und Stein, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 4627 (1904).

(vom Siedepunkt 35—45°) versetzt, von der ausgefallten geringen Menge symmetrischem Diphenylharnstoff abgesaugt<sup>8)</sup> und das Filtrat im Vacuum abgedunstet. Dabei scheidet sich der Nitromethylphenylharnstoff in langen Krystallblättern aus, die bei 68° zu sintern beginnen und bei 74,5—75° unter beginnender Zersetzung schmelzen.

I. 0,1105 g gaben 0,2010 CO<sub>2</sub> und 0,0457 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1355 g „ 24,2 ccm Stickgas bei 16° und 771 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	I.	II.
C	49,23	49,61	—
H	4,61	4,59	—
N	21,54	—	21,17

Nitromethylphenylharnstoff ist sehr schwer löslich in kaltem Chloroform, Ligroin, Benzol, schwer in siedendem Aether, ziemlich leicht in kaltem Aceton. Im Vacuum über Schwefelsäure hält er sich etwa acht Tage unverändert, dann tritt schnell zunehmende Zersetzung ein. Von kochendem Wasser wird er unter Entwicklung von Phenylisocyanat zerlegt. Wie das Methylnitramin zeigt er mit grosser Deutlichkeit die Liebermannsche Reaction.

*Aetherisches Ammoniak zersetzt den Nitromethylphenylharnstoff bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Methylnitramin und Monophenylharnstoff.* Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine Lösung von 0,5 g Nitromethylphenylharnstoff in 50 g wasserfreien Aether schied sich in feinsten Vertheilung ein weisses Product aus und setzte sich alsbald in durchsichtigen Krystallen ab, die gesammelt und mit wenig trockenem Aether nachgewaschen sich als eine Mischung

<sup>8)</sup> Der symmetrische Diphenylharnstoff zeigte den Schmelzp. 237° bis 238° und gab bei der Analyse gut stimmende Werthe:

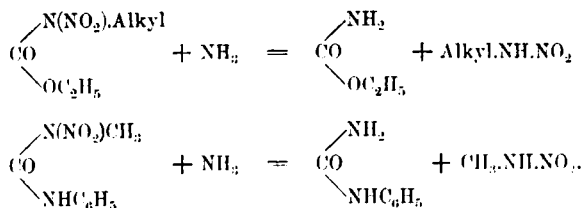
0,0945 g gaben 0,2532 g CO<sub>2</sub> und 0,0494 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> ON <sub>2</sub>	
C	73,58	73,07
H	5,66	5,81

von Monophenylharnstoff mit dem Ammonsalze des aci-Methylnitramins erwiesen. Sie wurden zur Umwandlung des letzteren in Methylnitramin mit 3 cem absolutem Alkohol gekocht, die alkoholische Lösung im Vacuum zur Trockne gebracht und aus dem Rückstande das *Methylnitramin* durch *wenig* absoluten Aether ausgezogen. Durch Verdunsten des Aethers erhielten wir es in durchsichtigen Krystallen vom Schmelzp. 37—38° und allen übrigen charakteristischen Eigenschaften: Thiele-Lachmann'sche und Liebermann'sche Reaction, Verpuffung beim Ueberhitzen, Fällbarkeit aus wasserfreiem Aether durch Ammoniak. Der unlösliche Theil des Rückstandes bestand aus *Monophenylharnstoff*<sup>9)</sup> und zeigte nach dem Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol den Schmelzp. 147°. Eine weitere Menge von diesem befand sich in dem allerersten, nach dem Einleiten von Ammoniak in die Nitromethylphenylharnstofflösung erhaltenen ätherischen Filtrate und schied sich daraus nach dem Concentriren auf 10 cem und Versetzen mit Ligroin in glänzenden, kleinen Krystallblättern ab.

Auf demselben Wege erhielten wir aus Nitromethylphenylharnstoff in Aether mit Anilin Diphenylharnstoff und Methylnitramin.

Nitromethylphenylharnstoff zeigt somit dasselbe Verhalten wie die Nitroalkylurethane.

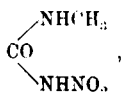


<sup>9)</sup> Phenylharnstoff soll (Beilstein's Handb. d. org. Chem. 3. Aufl. II, 376) in Aether leicht löslich sein. Diese Angabe ist, wie wir uns auch an einem aus ätherischem Phenylisocyanat mit Ammoniak erhaltenen Präparate überzeugten, nicht richtig. Seine Löslichkeit in Aether ist gering.

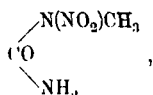
Diese zerfallen mit alkoholischem oder ätherischem Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur in Urethan und Alkyl-nitramin, im Gegensatz zum Nitrourethan selbst, das erst bei längerem Stehen mit concentrirtem wässrigen Ammoniak in dieser Richtung zerfällt <sup>10)</sup>.

Ein solches Verhalten war bisher bei den Nitroalkylharnstoffen unseres Wissens nicht beobachtet worden. Degner und v. Pechmann <sup>11)</sup> geben allerdings an, dass asymmetrischer Nitromethylharnstoff durch wässriges Ammoniak bei 100° unter Bildung von Methylnitramin zersetzt werde; ob diese Reaction auch mit ätherischem und alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur eintritt, ist aber nicht bekannt.

Dagegen scheinen einige andere Beobachtungen der genannten Autoren darauf hinzuweisen, dass unsymmetrische Alkylnitroharnstoffe schon bei gewöhnlicher Temperatur äusserst leicht in der angezeigten Richtung zerfallen. Z. B. entsteht aus Nitroharnstoff und ätherischem Diazomethan zwar in geringer Menge der *symmetrische* Methylnitroharnstoff,



der isomere *asymmetrische* Methylnitroharnstoff,

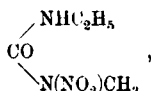


dagegen wird hierbei nicht als solcher, sondern in Form der Methylderivate seiner Zerfallproducte, als Methylisocyanat und Dimethylnitramin, erhalten.

Dasselbe gilt für die Einwirkung von ätherischem Diazomethan auf symmetrischen Aethylnitroharnstoff bezw. den zu erwartenden Nitromethyläthylharnstoff,

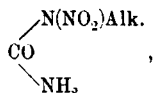
<sup>10)</sup> Franchimont und Klobbie, Rec. trav. chim. **7**, 354 (1888);  
Thiele und Lachmann, diese Annalen **288**, 272 (1895).

<sup>11)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 653 (1897).



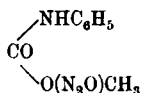
an dessen Stelle man u. a. Aethylisocyanat erhält <sup>12)</sup>.

Die asymmetrischen Nitroalkylharnstoffe,



und ihre Alkylderivate, zu denen auch der aus Methylnitramin und Phenylisocyanat gebildete Nitromethylphenylharnstoff gehört, scheinen demnach ebenso leicht zu zerfallen wie die Nitroalkylurethane, mit denen sie die Gruppe  $\text{—N(NO}_2\text{)Alk.}$  gemeinsam haben, während das Nitrourethan selbst, sowie die symmetrischen Alkylnitroharnstoffe, welche beide die nichtalkylierte Gruppe  $\text{—NH.NO}_2$  enthalten, verhältnissmässig beständig sind.

Angesichts der Möglichkeit, dass sich das als Nitromethylphenylharnstoff aufgefasste Einwirkungsproduct von Phenylisocyanat auf Methylnitramin vom aci-Methylnitramin ableite und dementsprechend nach der Formel



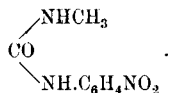
zusammengesetzt sei, haben wir nicht unterlassen, die Synthese des Nitromethylphenylharnstoffes auf einem anderen, eindeutigen Wege zu versuchen, nämlich nach dem Verfahren von Thiele und Lachmann <sup>13)</sup>, durch Nitriren von symmetrischem Methylphenylharnstoff mittels Aethylnitrat. Die Aussicht, das gewünschte Ziel zu erreichen, war im Hinblick auf die Leichtigkeit, womit an Aminstickstoff gebundene Nitrogruppen in einen benachbarten Benzolkern übertragen werden, allerdings nur gering. Indessen hätte auch ein gleichzeitig am Stickstoff und im Kern nitriertes Product durch Vergleichung seiner Eigen-

<sup>12)</sup> Degner und v. Pechmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 646 (1897).

<sup>13)</sup> Diese Annalen **288**, 285 (1895).

382 *Scholl und Holdermann, Ueber die Einwirkung von*  
 schaften mit denen der Methylnitraminphenylisocyanatverbindung  
 einen Anhaltspunkt für der letzteren Constitution bieten können.  
 Es hat sich aber herausgestellt, dass die Nitrirung nach dem  
 genannten Verfahren nur zur Bildung von kernnitrierten Pro-  
 ducten führt.

*Symmetrischer Methylnitrophenylharnstoff,*



Den für unsere Versuche erforderlichen, zuerst von Degner und v. Pechmann<sup>14)</sup> aus Methylisocyanat und Anilin dargestellten symmetrischen Methylphenylharnstoff haben wir aus Phenylisocyanat und Methylamin bereitet, indem wir das aus einer concentrirten Lösung von 19 g Methylammoniumchlorid durch Aetzkali in der Hitze ausgetriebene, gut getrocknete Methylamin in eine Lösung von 27 g Phenylisocyanat in 300 ccm wasserfreiem Aether einleiteten. Der grösste Theil des Methylphenylharnstoffes schied sich dabei in farblosen, kleinen Krystallblättern aus, der Rest bei nachträglichem Zusatz eines dem Aether gleichen Volumens tiefsiedenden Ligroins.

Zur Darstellung des Mononitroderivates wurden 7,5 g symmetrischer Methylphenylharnstoff an der Turbine in 60 ccm auf  $-5^{\circ}$  abgekühlte concentrirte Schwefelsäure eingetragen und nach erfolgter Lösung 5 g Aethylnitrat auf einmal zugesetzt. Die Flüssigkeit wird sofort gelb und erwärmt sich für kurze Zeit auf  $30^{\circ}$ . Nach einstündigem Turbiniren wurde auf 300 g Eis und Wasser gegossen und der als gelbes Pulver ausgeschiedene Nitrokörper, nachdem er gewaschen und getrocknet, zunächst dreimal aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Dann wurde er zur Entfernung der höher nitrierten Beimengungen mit 50 ccm einprocentiger Natronlauge aufgekocht, die alkalische Flüssigkeit *nach dem Erkalten* filtrirt und das Ungelöste nochmals aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Die

<sup>14)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 650.

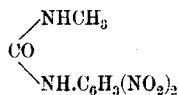
Verbindung stellt nun hellgelbe, kurze, dicke Säulen dar, die durch Waschen mit 25 ccm Pyridin und darauf mit Wasser fast farblos erhalten werden. Sie färbt sich bei 190—200° gelb, vielleicht in Folge von partieller Umwandlung in eine chinoide oder Lactimform und schmilzt bei 230—231°.

0,1199 g gaben 0,2173 CO<sub>2</sub> und 0,0530 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	
C	49,23	49,43
H	4,61	4,91

Sie ist mit hellgelber Farbe leicht löslich in Aceton und in heissem Alkohol und Eisessig, schwer in heissem Wasser und Essigester, so gut wie unlöslich in den meisten übrigen gebräuchlichen indifferenten Mitteln. Durch heisse verdünnte Natronlauge wird sie als Natriumsalz mit orangegelber Farbe gelöst, scheidet sich aber beim Erkalten unverändert, krystallinisch wieder aus. Sie zeigt weder die Thiele-Lachmannsche Nitraminreaction, noch die Liebermann'sche Reaction, enthält somit die Nitrogruppe im Benzolkern, worauf auch ihre gelbe Farbe hinweist.

*Symmetrischer Methylldinitrophenylharnstoff,*



In eine Lösung von 7,5 g symmetrischem Methylphenylharnstoff wurden zwischen —3° bis —8° unter gutem Turbiniren tropfenweise 9,6 g Aethylnitrat eingetragen; es wurde noch  $\frac{3}{4}$  Stunden bei —8° weiter turbinirt, dann in 600 ccm Eiswasser eingegossen und der gelbe Niederschlag durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Man erhält gelbe Nadeln, die nach vorherigem Sintern bei 206—207° unter Zersetzung und Gasentwicklung schmelzen.

0,1699 g gaben 0,2529 CO<sub>2</sub> und 0,0550 H<sub>2</sub>O.



	Berechnet für $C_8H_8O_5N_4$	Gefunden
C	40,00	40,59
H	3,33	3,59

Die Verbindung löst sich mit gelbrother Farbe schon in kalter verdünnter Natronlauge und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder ausgefällt. Sie zeigt wie das Mononitroderivat weder die Thiele-Lachmann'sche Nitraminreaction, noch die Liebermann'sche Reaction, enthält also beide Nitrogruppen im Benzolkern.

---

(Geschlossen den 3. März 1906.)