

foglalkozott a problémával, aki kimutatta,⁴ hogy különösen könnyen végbemegy az átalakulás olvadáspont körüli, sőt az alatti hőmérsékleten is, ha a fenilgyűrűn *para*-helyzetű szubsztituensek ($-\text{O}-\text{CH}_3$, $-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_5$) vannak, viszont *orto*-helyzetű szubsztituensek esetében az átalakulás lassú, nem teljes, sőt bizonyos esetekben arilbiuretszármazék is keletkezik. Kurzer rámutat arra is, hogy az irodalomban leírt különböző arilkarbamidok olvadáspont adatai igen eltérőek, aminek az az oka, hogy a legtöbb szerző nem vette figyelembe ezeknek a vegyületeknek hő hatására bekövetkező átalakulását. Sőt sok esetben az arilkarbamidok »kettős olvadáspontúak« (pl. a 4-difenilil-karbamid stb.), ez azonban nem az adott vegyület sajátja, hanem az az oka a jelenségnek, hogy olvadáspontján a vegyület átalakul diszubsztituált karbamidszármazékká, ennek az olvadáspontja rendszerint jóval magasabb, mint a megfelelő monoszubsztituált származéké, vagyis az ömledék megszilárdul, és csak további hőfokemeléskor olvad meg újra, most már az új diszubsztituált karbamidszármazék. Így pl. a p-szulfonamido-fenilkarbamid (II) olvadáspontjára nézve a következő adatokat találhatjuk: 172–3°, 181°, 208–209°. Általunk talált olvadáspontok: 173–175° (a cianáttal), 185–190° (karbamidos ömlesztéssel), 200–202° (fenilkarbamidból klórszulfonálással, majd amidálással előállított p-szulfamil-fenilkarbamidnál). A megolvadás után továbbemelve a hőmérsékletet, ez a vegyület is megszilárdul, majd 294–296° körül újra megolvad. (A megszilárdulást gázfejlődés kíséri!)

A monoarilkarbamidok diarilkarbamidokká való átalakítására végzett kísérleteink eredményeit az 1. táblázatba foglaltuk össze, kiegészítve azokat Kurzer hasonló módon végrehajtott két kísérletének adataival. Magukat az átalakítási reakciókat úgy végeztük, hogy a finoman porított arilkarbamidokat olajfürdőben melegítve megömlesztettük és 10°- illetve 20°-kal az olvadáspontja fölött tartottuk az ömledéket bizonyos ideig.

A táblázat adataiból láthatjuk, hogy *para*-helyzetben lévő I. rendű szubsztituensek ($-\text{Cl}$, $-\text{CH}_3$ és $-\text{Br}$) esetében az átalakulás gyorsan és gyakorlatilag teljesen végbemegy, a *para*-helyzetű II. rendű szubsztituens ($-\text{SO}_2\text{NH}_2$) esetében a reakció lassúbb. A *meta*-helyzetű I. és II. rendű szubsztituensek ($-\text{Cl}$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$) és az *orto*-helyzetű I. rendű szubsztituens (CH_3) nem befolyásolják lényegesen az alapvegyület (fenilkarbamid (I)) átalakulását. Általános érvényű törvényszerűség megállapításához azonban a kísérletek további kiszélesítésére van szükség.

A monoarilkarbamidok előállítását aromás aminokból az ismert módszerek szerint végeztük. Megjegyezzük azonban, hogy a Wöhler-féle cian-savas módszert a három izomer nitranilin közül egyik esetben sem tudtuk eredményesen alkalmazni, annak ellenére sem, hogy Walther és Wlodowski leírták⁵ a m-nitrofenilkarbamid előállítását ezen az

1. táblázat

Monoarilkarbamidok átalakítása diarilkarbamidokká

Kiindulási anyag	A hevítés			A reakciótermékből nyert			
	súly g	hőmérséklete (o. p. felett)	időtartama	monoszubszt.		diszubszt. termék	
				súlya	%-a	súlya	%-a
fenilkarbamid (I)	3	10°	30'	1,22	40,6	0,85	36,4
fenilkarbamid (I)	3	20°	60'	1,0	33,3	1,08	46,1
fenilkarbamid (I)	3	13°	120'	0,76	25,3	1,26	53,8
m-szulfamilfenilkarbamid (III)	3	10°	30'	0,57	19	1,38	54,4
m-szulfamilfenilkarbamid (III)	5	20°	60'	—	—	1,62	37,8
p-szulfamilfenilkarbamid (II)	3	10°	30'	0,83	27,8	1,5	58,1
p-szulfamilfenilkarbamid (II)	2	20°	60'	—	—	1,38	80,2
o-tolilkarbamid (IV)	5	10°	60'	1,46	29,2	2,0	50
p-tolilkarbamid (V)	3	10°	30'	—	—	2,37	98,7
p-Cl-fenilkarbamid (VI)	5	10°	30'	—	—	4,15	100
m-Cl-fenilkarbamid (VII)	3	10°	60'	0,6	20	1,1	44,5
p-Br-fenilkarbamid (VIII)*	1,5	10-15°	8'	—	—	adatot nem közöl	
4-difenililkarbamid (IX)*	2,12	kb. 10°	10'	—	—	1,6	87

* F. Kurzer adatai, lásd 4. idézetet

úton. Az aminok sósav jelenlétében történő karbamidos ömlesztését alkalmazva tapasztaltuk, hogy a reakcióban mono- és diszubsztituált karbamidszármazékok keletkeznek egymás mellett, de oldhatóságuk alapján ezek aránylag könnyen szétválaszthatók. Ezt a módszert a három izomer nitranilin esetében szintén nem tudtuk eredményesen használni, mivel a p- és m-nitranilinből csak a megfelelő di-(nitrofenil)-karbamidokat tudtuk gyenge hozammal megkapni, míg az o-nitranilin esetében még ez sem volt elkülöníthető. Szulfanilsavamid és karbamid sósav jelenlétében történő ömlesztésnél azt tapasztaltuk, hogy egyébként azonos körülmények között a karbamid mennyiségének növelése a monoszubsztituált karbamidszármazék képződésének kedvez, amint ez várható is. Az eredményeket a 2. táblázat mutatja, melyben a megadott %-ok az elkülönített termékekre vonatkoznak.

Vizsgálataink másik részét a szimmetrikus diszubsztituált karbamidszármazékok monoszubsztituált termékekké való visszaalakítása képezte. A kísérleteket úgy hajtottuk végre, hogy a diarilkarbamidot 2 mól karbamiddal alaposan összekevertük és olajfürdőn felmelegítve az elegyet illetve ömledéket 190–200°-on tartottuk kb. 30'-ig. Dife-

T. L. Davis, K. C. Blanchard: J. Am. Chem. Soc., 45. 1923. 1816.

⁴ F. Kurzer: J. Chem. Soc., 1940. 2292.

⁵ Walther, Wlodowski: J. f. prakt. Chem., 2. 59. 1905. 280.

2. táblázat

Szulfanilamid ömlesztése karbamiddal sósav jelenlétében

Szulfanilamid g	Karbamid g	Konc. HCl ml	Az ömlesztés		Az elkülönített			
			hőmérséklete	időtartama	monoszubszt. származék		diszubszt. származék	
					súly g	%-a	súly g	%-a
17,2 (1 mól)	6 0 (1 mól)	8,3 (1 mól)	140-150°	60'	7,67	35,6	4,8	25,5
17,2 (1 mól)	6,0 (1 mól)	8,3 (1 mól)	140-145° 200°	60' 20'	9,1	42,3	6,0	31,9
17,2 (1 mól)	7,2 (1,2 mól)	8,3 (1 mól)	140-150°	60'	10,2	46,9	3,5	18,6
17,2 (1 mól)	9,0 (1,5 mól)	8,3 (1 mól)	140-150°	60'	12,1	56,2	2,9	15,4
17,2 (1 mól)	12,0 (2 mól)	8,3 (1 mól)	140-150°	60'	14,0	65,0	2,0	10,6

3. táblázat

Szimmetrikus diarilkarbamidok átalakítása monoarilkarbamidokká karbamiddal való ömlesztéssel

A kiindulási vegyület		Karbamid g	Az ömlesztés		Az elkülönített			
n e v e	súly g		hőmérséklete	időtartama	monoszubszt. termék		diszubszt. termék	
				súly g	%	súly g	%	
difenilkarbamid (I a)	3,0	1,72 (2 mól)	200°, majd 170-180°	30'	0,95	24,7	0,55	18,3
di-m-szulfamil-fenilkarbamid (III a)	3,0	0,96 (2 mol)	190-200°	30'	0,73	21,0	1,6	53,3
di-p-szulfamil-fenilkarbamid (II a)	5,0	1,6 (2 mol)	200° majd 170-180°	30'	4,2	72,4	0,6	12
di-p-tolilkarbamid (V a)	3,0	1,5 (2 mol)	190-200°	30'	1,15	30,6	1,7	56,6
di-p-Cl-fenilkarbamid (VI a)	3,0	1,92 (3 mól)	200-210°	30'	0,7	19,3	1,5	50
di-p-nitrofenilkarbamid (X a)	3,0	1,2 (2 mol)	210°, majd 190-200°	60'	1,05*	37,7	0,5	16,6

* = p-nitranilin

nilkarbamidon (I a) kívül eddig öt különböző, helyettesített diarilkarbamidból (II a, III a, V a, VI a, X a) sikerült a megfelelő monoszubsztitúciós karbamidszármazékot előállítani. Az eredményeket a 3. táblázatban foglaltuk össze.

A vizsgált példák közül különösen kiemelkedik a di-(p-szulfonamidofenil)-karbamid (II a), amely igen jó termeléssel alakul vissza a megfelelő monoszubsztitúált származékká. Megállapítható az a tény is, hogy a karbamidos ömlesztésnél a szulfonamido-csoport nem lép reakcióba, szulfo-karbamid-származék kipreparálható mennyiségben nem keletkezik. Magának a p-aminobenzolszulfonsavamidnak karbamiddal való ömlesztésekor sem tudtunk szulfo-karbamid-származékot elkülöníteni.

Érdekes jelenséget tapasztaltunk a difenilkarbamid, di-(p-tolil)-karbamid (V a) és a di-(p-klórfenil)-karbamid (VI a) karbamidos ömlesztésénél. Olyan monoszubsztitúciós származékokat kaptunk, melyek összetételükre azonosak voltak a várt monoarilkarbamidokéval, azonos acetilszár-

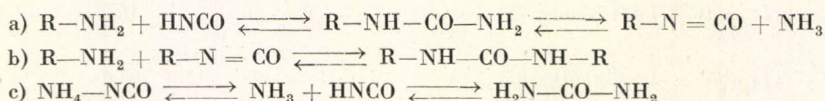
mazékokat is adtak, olvadáspontjuk azonban többszöri átkristályosítás után is lényegesen, 15–20°-kal alacsonyabb volt az irodalmi értékeknél. Először polimorfiaira ill. dimorfiaira gondoltunk, és megkíséreltük az ömlesztéssel kapott és az ismert módszerekkel előállított standard arilkarbamidok oldatát egymás kristályaival beoltva egyik módozatból a másikba átvinni. Ezek a kísérleteink azonban sikerteleneknek bizonyultak. Valószínű tehát, hogy nem egyszerű polimorfizmusról van szó, hanem lehetséges, hogy izomer átrendezésről. Ezt alátámasztja Seiberlich és Campbell megfigyelése,⁶ amely szerint a karbamid maga 40–60-szor egymásután megolvastva és gyorsan lehűtve egy kb. 20°-kal alacsonyabb olvadáspontú anyaggá alakul, melynek összetétele azonos a karbamid összetételével és röntgen-diffrakciós felvételekből arra következtetnek, hogy a közönséges karbamid izokarbamidá alakult át. Mi a p-tolilkarbamidot

⁶ J. Seiberlich, W. C. Campbell: Science, 115. 1952. 546.

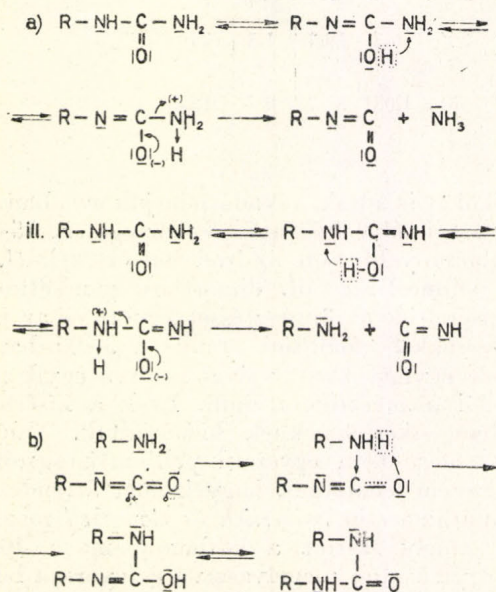
háromszori megömlesztés után át tudtuk szintén alakítani a diszubsztitúciós termékből kapott alacsonyabb olvadáspontú anyaggá és lehetséges, hogy az említett alacsonyabb olvadáspontú termékeink izokarbamid-származékok. Ennek a kérdésnek tisztázására és eldöntésére azonban további vizsgálatokra van szükség.

Az átalakulások elméletével kapcsolatos kérdések.

A monoszubsztituált termékek diszubsztituált származékokká való átalakulásával kapcsolatban megemlítendő, hogy Davis³ az arilkarbamidok hő hatására bekövetkező reakcióinak mechanizmusát a következőképpen magyarázza:



A szimmetrikus diarilkarbamid tehát az arilkarbamid hőkoztá bomlásakor keletkező amin és arilizocianát [a] reakció] addíciója révén képződik [b] reakció]. A c) egyenlet értelmében képződő karbamid a hőfoktól függően tovább bomlik és ha víz is van jelen, CO₂ is képződik, sőt ilyenkor az izocianát is amint és CO₂-ot ad, stb., a jólismert klasszikus reakciók szerint. Ezek a mellékreakciók az a) és b) egyensúlyi reakciók egyensúlyát is befolyásolják, sőt ezekhez hozzájárulnak még az oldhatósági viszonyok és egyéb körülmények, pl. az NH₃ felszabadulása stb. A kérdés tehát elég bonyolult, de lényegében Davis elképzelése helytálló. Csúpan azt fűzzük hozzá a fenti reakciómechanizmushoz, hogy az a) és b) folyamatok elektronelméletileg a következőképpen értelmezhetők:



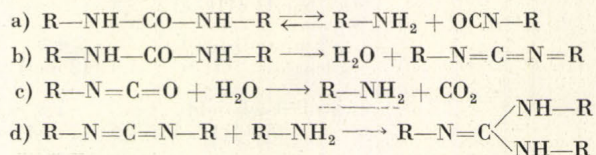
A diszubsztitúciós származékok fent leírt körülmények mellett végbemenő átalakulását monoszubsztitúciós származékokká eddig egyáltalán nem tanulmányozták. Schiff⁷ írta le 1907-ben, hogy

⁷ Schiff: Ann., 352. 1907. 82.

difenilkarbamidot (I a) karbamiddal megömlesztve és 16—17 órán át 160—170°-on tartva, egyéb vegyületek mellett fenilkarbamidot (I) is kapott. Kitermelést egyáltalán nem közölt, csak azt említi, hogy a hozam igen rossz és hogy a reakció egyensúlyi. Ez utóbbi megállapítás gyakorlati szempontból nézve nem állja meg a helyét, mivel — mint a bevezetőben is említettük — a karbamid ezen a hőmérsékleten más irányú bomlást szenved. — Schiffen kívül egy Riedel-szabadalom⁸ írja le a p-etoxifenilkarbamid (=dulcin) előállítását di-(p-etoxifenil)-karbamidból, ezen az úton, de közelebbi adatokat itt sem találunk. Tudomásunk szerint más közlemények a kérdéssel nem foglalkoznak.

Az átalakulás mechanizmusának értelmezéséhez figyelembe kell vennünk azokat a vizsgálatokat, amelyek a diarilkarbamidok hőkoztá bomlását, és másrészt savak és bázisok hatására bekövetkező átalakulásait tanulmányozták⁹. Számolni kell továbbá a karbamid hőhatásra képződő bomlás-termékeivel is.

Ismeretes, hogy maga a karbanilid, 3—4 órás forraláskor elbomlik és főtermékként α-trifenilguanidin keletkezik belőle, melléktermékként pedig anilin és széndioxid képződik. Ennek a reakciónak a mechanizmusa a következő:



Japán kutatók újabb vizsgálatai szerint¹⁰ a szimmetrikus di-p-fenetilkarbamid hőhatásra bekövetkező bomlásakor fenetidint és fenetilizocianát képződik, amit azzal igazoltak, hogy n-butanolban végezve a reakciót fenetidint és n-butyl-fenetiluretánt kaptak. Kimutatták továbbá, hogy lúg (NaOH) jelenlétében, különböző oldószerekben kvantitatíve fenetidint keletkezik, sósav (száraz HCl) jelenlétében fenetilizocianát és sósav (száraz HCl) jelenlétében fenetilizocianát és sósav (száraz HCl) jelenlétében fenacetint, fenilacetinsav vagy ecetsav jelenlétében fenacetint, fenilacetinsav jelenlétében pedig fenetilizocianát és szimmetrikus fenetil-fenilkarbamid képződik.

Más japán kutatók¹¹ a difenilkarbamid szerves savak jelenlétében végbemenő termikus disszociációját, ennek mechanizmusát és az oldószert hatást vizsgálták fizikai-kémiai szempontból. A reakcióban keletkező acil-anilid-képződés mechanizmusát úgy értelmezték, hogy a bomlás (disszociáció)

⁸ Riedel: DRP 73083 /Frld. 3. 1890—1894. 907.

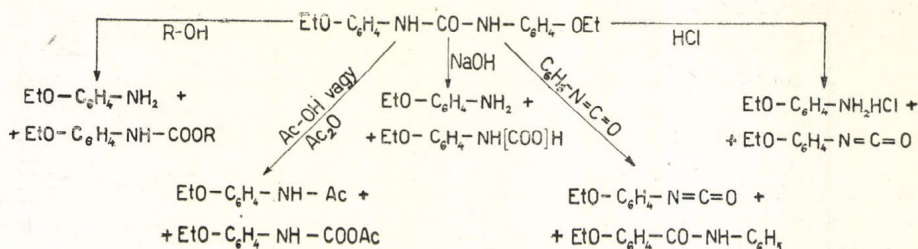
⁹ Merz, Weith: Zeitschr. f. Chem., 1869. 585.

Barr, B.: 19. 1886. 1765.

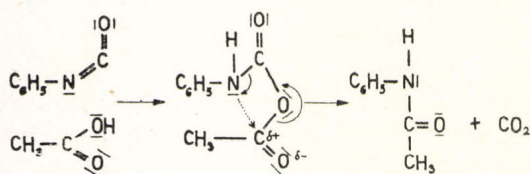
(Lásd még: Hentschel: J. f. prakt. Chem., 2. 27. 1883. 502. Karbanilid NaOH-dal való ömlesztésekor bekövetkező α-trifenilguanidin képződés.)

¹⁰ Iwakura, K. Nagakubo: Bull. Tok. Inst. Techn., 18. 1948. 25.

¹¹ T. Hoshino, T. Mukaiyama, H. Hoshino: J. Am. Chem. Soc., 74. 1952. 3097.



első fázisában keletkező izocianátból pl. ecetsav hatására a fenilkarbaminsav és ecetsav vegyes anhidridje képződik, amely CO₂-ot leadva alakul át acetaniliddé, és ez utóbbi folyamat belső nukleofil helyettesítéssel értelmezhető:



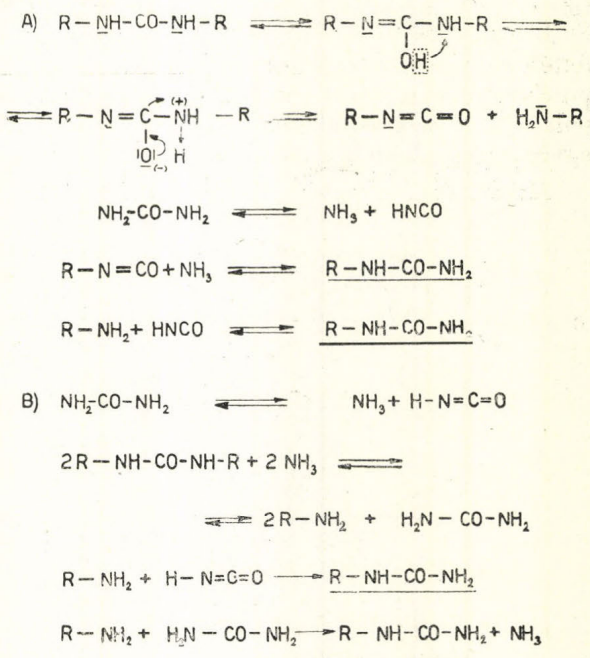
A kísérleti eredmények tehát azt látszanak igazolni, hogy a szimmetrikusan diszubsztituált karbamidszármazékok hőhatásra tényleg aminra és izocianátra disszociálnak. Az említett japán szerzők az izocianát-képződést mint általános proton katalízist értelmezik, mivel azonban a bomláshoz savas közeg nem szükséges, feltételezik, hogy a reakció intramolekuláris proton-áthelyeződéssel, -vándorlással is végbemehet.

Claus 1876-ben kimutatta,¹² hogy karbanilid leforrasztott csőben 150°-on alkoholos ammóniával kezelve anilint és karbamidot ad, szovjet szerzők pedig di-(p-szulfonamidofenil)-karbamidot (II a) hevítettek ammóniával, amikor is szulfanilamidot és karbamidot kaptak¹³.

Az eddigi eredmények és saját kísérleteink alapján a szimmetrikus diarilkarbamidok karbamid jelenlétében hőhatásra bekövetkező átalakulását és a monoarilkarbamid-képződést a következő reakciómechanizmusokkal értelmezhetjük:

Az A) átalakulási mechanizmus mellett szólnak azok a különböző felsorolt megfigyelések, melyek szerint a szimmetrikusan diszubsztituált karbamidszármazékok hőhatásra aminokra és izocianátra disszociálnak. Ezek a primer bomlástermékek reagálnak azután a karbamid bomlástermékeivel, mégpedig az izociánsavval és az ammóniával. Így a monoszubsztituált karbamidszármazékok képződése világos.

A B) szerinti átalakulási mechanizmus lényeges részletreakciója az ammonolízis, ami mint láttuk, szintén ismeretes a karbanilidnél és származékainál. Az így képződött amin reagál azután tovább ismert módokon a reakcióegyenlet szerint. Ezt a B) mechanizmust az a tény támasztja alá, hogy a



di-(p-nitrofenil)-karbamid (X a) karbamiddal való ömlesztésekor monoszubsztituált p-nitrofenilkarbamidot (X) egyáltalán nem tudtunk elkülöníteni, ugyanakkor azonban aránylag nagy mennyiségben keletkezett a kiindulási anyag ammonolitikus bomlásterméke, a p-nitranilin, amit ki is preparáltunk (l. 3. táblázat).

A p-nitranilin, mint előbb említett kísérleteink is igazolják ezt, nem reagált sem az izociánsavval, sem a karbamiddal, ezért nem képződött belőle p-nitrofenilkarbamid. Úgy látszik, hogy a p-nitranilinnél, de a másik két izomer o- és m-nitranilinnél is a nitrocsoport erős elektronvonzó jellege következtében olyan mértékben csökken az aromás aminosoport bázicitása, hogy ezek a nitranilinek nem képesek a karbamidszármazékokká átizomerizálódó izocianátok képzésére. Ezzel magyarázhatjuk, hogy sem a Wöhler-féle cianátos módszerrel, sem a karbamidos ömlesztéssel nem tudtuk a három izomer nitranilinnél a megfelelő nitrofenilkarbamidokat előállítani, és hogy a szimmetrikus di-(p-nitrofenil)-karbamid (X a) karbamiddal való ömlesztésekor is leállt a reakció, a B) alatt feltüntetett reakciómechanizmus szerint, az aminképződésnél. Lehetséges természetesen, hogy az A) és B) alatt megadott reakciók egymás mellett is végbemennek.

Végül arra kívánunk még rámutatni, hogy szovjet szerzők¹³ által tanulmányozott, rendkívül érdekes és gyakorlatilag is fontos p-nitranilin

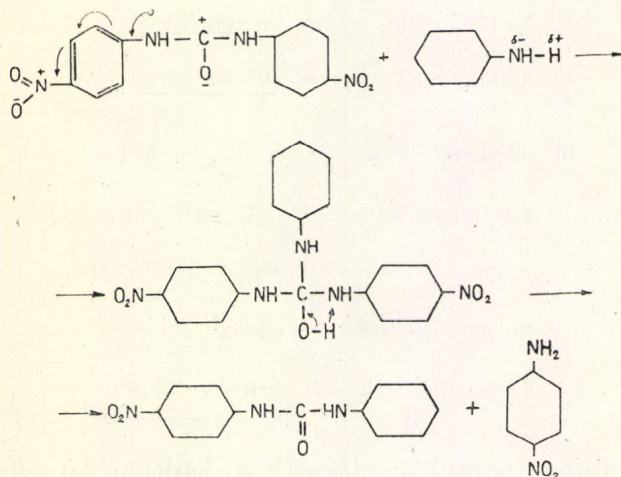
¹² Claus, : Ber., 9. 1876. 694.

¹³ И. М. Коран, Д. Ф. Куртепов; Ж. О. X. XXI. 1951. r. 1050. 2028.

előállítás reakció mechanizmusát hogyan tudjuk értelmezni az elmondottak figyelembevételével.

Szovjet szerzők kimutatták, hogy a fenil-magon p-helyzetben nitrocsoportot tartalmazó karbanilidszármazékok anilinnel melegítve 150–180°-on kvantitatíve átalakíthatók p-nitranilinné (vagy származékaivá) és karbaniliddé. A fordított folyamat, vagyis a karbanilid reakciója p-nitranilinnel, igen rossz kitermeléssel megy végbe nagy p-nitranilin fölösleg alkalmazása esetében is. Említett szerzők a reakció mechanizmusát egy addíciós közbenső vegyület képződésével magyarázzák és feltételezik, hogy a dinitrokarbanilid esetében a p-helyzetű nitrocsoportok hatására egy erősebben polarizált molekula alakul ki, amely az anilinnel egyesül és ez bomlik azután tovább.

Kogan és Kutepov elmélete a következő:

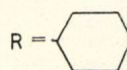
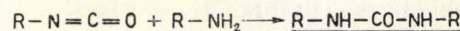
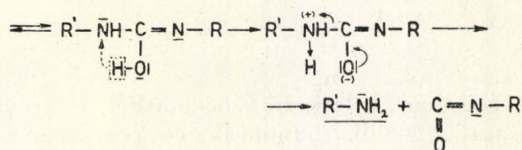
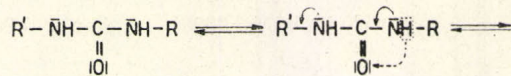
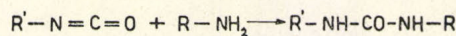


Nitrocsoport távollétében a karbanilid polarizációja kisebb mértékű, közbenső termék képzésére kevésbé alkalmas, ezzel magyarázzák, hogy az anilin kiszorítása p-nitranilinnel sokkal kisebb mértékben valósítható meg, mint a fordított esetben.

Mi valószínűbbnek tartjuk, hogy ilyen közbenső termék az alkalmazott aránylag magas hőmérsékleten nem képződik. Szerintünk a reakció első lépése itt is az, hogy hőhatásra disszociál a di-(p-nitrofenil-)karbamid (X a) p-nitrofenilizocianátra és p-nitranilinra [l. az A) szkéma első reakcióegyenletét]. A p-nitrofenil-izocianáttal reagál a jelenlévő anilin, az így keletkezett fenil-p-nitrofenil-karbamid újra disszociál p-nitranilinnel és fenil-izocianátra, mely utóbbi a fölös anilinnel karbanilidet ad, és közben a p-nitranilin teljes egészében felszabadul.

A fordított reakció, az anilin kiszorítása karbanilidből p-nitranilin hatására, szerintünk azért nem megy végbe kielégítő módon, mert a szabad p-nitranilin, mint előbb megállapítottuk, nem eléggé bázikus jellegű ahhoz, hogy a képződő izocianáttal megfelelő mértékben reagáljon.

Az előállított vegyületek analízisének elvégzéséért köszönetet mondunk Fodor Mária és Szabó Ilona tanársegédeknek.



Fenti munka a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával készült, amiért e helyen is köszönetünket fejezzük ki.

Összefoglalás

Monoszubsztituált aromás karbamidszármazékok olvadáspontjuk körüli hőmérsékleten tartva átalakulnak szimmetrikus diarilkarbamidszármazékokká. Az átalakulás sebessége és mértéke az aromás gyűrű szubsztituenseinek helyétől és minőségétől is függ. Az 1. táblázatban összeállított eredményekből az látszik, hogy az ott megadott kísérleti körülmények között a para-helyzetű I. rendű szubsztituensek elősegítik az átalakulást, míg a meta-helyzetű I. és II. rendű, továbbá az orto-helyzetű I. rendű szubsztituensek nem befolyásolják lényeges mértékben az átalakulást.

Szulfanilsavamid és karbamid sósav jelenlétében történő ömlesztésekor a karbamid mennyiségének növelésével a monoszubsztituált karbamidszármazék hozama emelkedik, a diszubsztituált termék képződése pedig csökken (2. táblázat).

Szerzők vizsgálták továbbá azt az eddig nem tanulmányozott reakciót, amely szerint szimmetrikusan helyettesített aromás karbamidszármazékok karbamid jelenlétében megömlesztve a megfelelő monoarilkarbamidokká alakíthatók át. A vizsgált példák eredményei a 3. táblázatban találhatók. Kiemelendő a di-p-szulfamil-fenilkarbamid, amely jó termeléssel alakítható át ezen az úton p-szulfamil-fenilkarbamiddá. Ezeknél az átalakulásoknál olyan, az eddig ismert vegyületektől eltérő o. p.-ú monoarilkarbamidok is keletkeztek, melyekkel kapcsolatban szerzők a polimorfizmus illetve szerkezeti izomeria kérdését vetik fel.

Végül a monoarilkarbamidok szimmetrikus diarilkarbamidokká illetve a diarilkarbamidoknak karbamid jelenlétében monoarilkarbamidokká való átalakításának mechanizmusát tárgyalja a közlemény (l. a szövegben lévő képleteket). Eszerint a reakciók első lépése mind a két esetben disszociációs folyamat, és a képződött amin és izocianát reagálnak azután tovább a reakcióelegy körülményeitől függően.

Umsetzungen monoarylierter und symm. diarylierter Harnstoffderivate. R. Bognár, I. Farkas und I. Békési

Aromatisch monosubstituierte Harnstoffderivate verwandeln sich bei der Nähe ihrer Schmelztemperatur zu symmetrischen Diarylharnstoffderivaten. Die Geschwindigkeit und das Mass der Umsetzung sind von den Reaktionsbedingungen und ausserdem von der Lage und Beschaffenheit der Substituenten abhängig. Wie Tabelle 1. zeigt, führen Substituenten I.-er Ordnung ($-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{CH}_3$) in *para*-Lage zu rascher und praktisch vollständiger Umsetzung, während Substituenten II.-er Ordnung ($-\text{SO}_2\text{NH}_2$) in gleicher Stellung schwächer wirken. Substituenten I.-er und II.-er Ordnung in *meta*-Stellung, und die Methyl-gruppe in *orto*-Stellung beeinflussen die Umsetzung der Grundverbindung nur unwesentlich.

Die Ergebnisse des Schmelzens von Sulphanilsäureamid in Gegenwart von Harnstoff gibt Tabelle 2.

Die Autoren haben die bisher anscheinend noch nicht untersuchte Umsetzung der symm. substituierten Harnstoffderivate mit Harnstoff, die bei Schmelztemperatur zu entsprechenden Monoaryl-

harnstoffen führt, untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3. zusammengestellt.

Auf diesem Wege liefert der symm. Di-(*p*-sulfamylphenyl)-Harnstoff in guter Ausbeute *p*-Sulfamylphenyl-Harnstoff.

Im Laufe dieser Umsetzungen bildeten sich solche Monoaryl-Harnstoffderivate, welche die berechnete Zusammensetzungen zeigten, die erwarteten bekannten Acetylderivaten ergaben, jedoch auch nach wiederholter Reinigung um etwa $15-20^\circ$ niedriger schmelzen, als die gleichen, auf anderen bekannten Wegen bereiteten Verbindungen.

Eine endgültige Stellungnahme in der Frage der Konstitution (Polymorphie oder Isomerie) dieser Verbindungen erfordert noch weitere Untersuchungen.

Die Mechanismen der Umsetzungen sowie der Mechanismus der auch praktisch wichtigen *p*-Nitranilin-Herstellung von Kogan und Kutypov scheinen nach den im Text angegebenen Formulierungen zu verlaufen.

Debreceni Kossuth Lajos Tudományegyetem Szerves Kémiai Intézete.

Érkezett: 1953. II. 14.

Összefüggés folyadékok gőzteniója és molekulaszervezete között

MÓRITZ PÉTER

Régóta ismeretesek összefüggések folyadékok molekulaszervezete és gőznyomása, ezen belül is különösen a szerkezet és az 1 atmoszféra gőznyomáshoz tartozó hőmérséklet (normális forráspont) között¹. Több forráspontszabály lehetővé teszi, hogy a forráspontot (T_f) a molekulákat felépítő atomokra és kötéstípusokra jellemző értékekből *additív módon* összetevődő mennyiségekből számítsuk ki. Így Nikiťorov² összefüggésében:

$$T_f = 38,0 \cdot M^{1/2}$$

a legegyszerűbb ilyen additív mennyiség, a *mól-súly* szerepel. Lewis³ szerint a forráspont egy additív mennyiség, a *parachor* (P) segítségével számítható ki:

$$T_f = \alpha \log P - \beta$$

Az összefüggés hátránya, hogy az α , β állandók értéke homológ soronként más és más.

Nyekraszov⁴ szerint

$$\frac{T_f R^{1/2}}{M - R} = \text{konst.}$$

vagyis a forráspont egy ugyancsak additív mennyiséggel, a *mólrefrakcióval* (R) függ össze. A konstans értéke az egyes homológ sorokra jellemző állandó, átlagban 32,7-nek vehető. Ismeretes összefüggés még a Kinney-féle⁵, mely szerint

$$T_f = 230,14 B^{1/3} - 543$$

továbbá a Burnop-féle⁶:

$$M \log T_f + 8 \sqrt{M} = b$$

melyekben B illetve b atom- és kötésinkrementumokból számítható ki.

Bizonyos grafikus összefüggést lehet leolvasni a szerkezet és a gőztenió között a Cox-féle⁷ gőztenió-diagrammból. Ebben a különböző, de ugyanahhoz a homológ sorhoz tartozó folyadékok tenzióegyenesei egy, az illető homológ sorra jellemző pontban metszik egymást. Elegendő tehát valamely homológ sorra jellemző metszéspontot és a kérdéses tag tenzióját egyetlen hőmérsékleten megmérni,

¹ Pl. J. R. Partington: An Advanced Treatise on Physical Chemistry. Longmans, London, 1951 II. 295—303. old.

² V. K. Nikiťorov: C. A., 32. 1938. 6520.

³ D. T. Lewis: Journ. Chem. Soc., 1938. 1056.

⁴ B. Nyekraszov: Zeitschr. f. Phys., Chem., 140. 1929. 342.

⁵ C. R. Kinney: J. Amer. Chem. Soc., 60. 1938. 3032; Ind. Eng. Chem. 32. 1940. 559.; 33. 1941. 791.; J. Org. Chem., 6. 1941. 220.; 7. 1942. 111.

⁶ V. C. E. Burnop: Journ. Chem. Soc., 1938. 826. 1614.

⁷ E. R. Cox: Ind. Eng. Chem., 15. 1923. 592. G. Calingaert—D. S. Davis: u. o.: 17. 1925. 1287.