

Alkohole auf breiter Basis zu untersuchen und haben bis jetzt in allen Fällen die entsprechenden Aldehyde und Ketone in zum Teil guten Ausbeuten in Form ihrer 2,4-Dinitrophenylhydrazone isolieren können. Es wurden möglichst verschiedenartige Alkohole untersucht, darunter die folgenden: Äthanol, Butanol, Gärungsamylalkohol, Cyclohexanol, Cholesterin, Zimtalkohol, Benzylalkohol und Benzhydrol. Die Reaktion verläuft mit sehr verschiedener Leichtigkeit. Während bei den beiden letztgenannten Alkoholen die Reaktion in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff unter Zusatz der berechneten Menge Pyridin nach kurzem Anwärmen einsetzt, ist z. B. im Falle des Cholesterins längeres Erhitzen auf 100° in Pyridin notwendig. Soweit bis jetzt untersucht werden konnte, reagieren die niederen aliphatischen Alkohole schon unter milden Bedingungen sehr schnell. Als besonders trüg erwies sich der Zimtalkohol. Als Lösungsmittel wurden verwendet: Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol oder Benzol mit oder ohne Zusatz von Pyridin; ferner Eisessig unter Zusatz von Natriumacetat sowie tertiärer Amylalkohol.

Über den Mechanismus der Reaktion lassen sich auf Grund unserer bisherigen Versuche keine Schlüsse ziehen. Insbesondere muß die Wirkung von Zusätzen, welche den Verlauf der ZIEGLER-WOHL-Reaktion beeinflussen¹, erst noch abgeklärt werden. Wir versuchen ferner, den Anwendungsbereich und die präparative Eignung dieser Reaktion festzulegen. Über die Resultate dieser Untersuchung wird an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden.

C. A. GROB und H. J. U. SCHMID

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel,
den 15. Februar 1949.

Summary

The dehydrogenation of primary and secondary alcohols to aldehydes and ketones by N-chlorosuccinimide as first observed by SELIWANOW has been found to be of wide applicability. Although the ease of the reaction varies considerably with the nature of the alcohol under observation, in all cases so far studied the corresponding aldehydes and ketones were obtained. The scope and mechanism of the reaction are under further investigation.

¹ H. SCHMID und P. KARRER, *Helv. chim. acta* 29, 573 (1946). – H. SCHMID, *Helv. chim. acta* 29, 1144 (1946).

Über neuartige Additionsverbindungen des Harnstoffs

Als Säureamid ist Harnstoff befähigt, mit Säuren Salze zu bilden. Darüber hinaus kennt man eine große Anzahl additioneller Verbindungen von Harnstoff mit Metallsalzen, z. B. Natriumchlorid, Quecksilber-, Aluminium- oder Chromsalzen. Molekularverbindungen im klassischen Sinn sind schließlich die Anlagerungsprodukte von Wasserstoffsuperoxyd $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ sowie Methanol $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{CH}_3\text{OH}$.

Als gemeinsam für die aufgezählten Verbindungen kann hervorgehoben werden, daß die Partner des Harnstoffes polare Natur besitzen und daß die Molverhältnisse zwischen Harnstoff und Partner den Regeln der Stöchiometrie bzw. der Koordinationslehre entsprechen.

Durch Verfolgung einer glücklichen Zufallsbeobachtung stieß der eine von uns¹ im Jahre 1940 auf die ganz

unerwartete Tatsache, daß sich Harnstoff mit Paraffinkohlenwasserstoffen zu kristallinen Additionsverbindungen vereinigt. Diese sind in fester Form durchaus haltbar. In Berührung mit Lösungsmitteln dagegen – seien es Harnstofflöser, seien es Paraffinlöser – zerfallen sie mehr oder weniger rasch in die Komponenten.

Eine gewisse Mindestgröße der Kohlenstoffkette des Paraffins ist für die Existenzfähigkeit der Addukte Bedingung; die Kette muß wenigstens sechs Glieder enthalten. Je größer das Paraffinmolekül ist, desto leichter erfolgt die Bildung und desto größer ist die Beständigkeit der Addukte. Eigentümlicherweise spielt für Bildung und Beständigkeit auch die *Gestalt* des Paraffinmoleküls eine wesentliche Rolle: während die geradkettigen Paraffine mit Harnstoff leicht zusammenzutreten, ist die Fähigkeit zur Adduktbildung bei verzweigten Paraffinen viel geringer, bei hochverzweigten sogar Null.

Es hat sich gezeigt, daß die Fähigkeit des Harnstoffs zur Bildung von Addukten der geschilderten Art nicht auf die Anlagerung von Paraffinen beschränkt ist. In der gleichen Weise werden ungesättigte Kohlenwasserstoffe gebunden; ebenso Alkohole, Äther, Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren, Ester; darüber hinaus Amine, Thioverbindungen, Halogenide, kurz überhaupt alle aliphatischen Verbindungen, soweit sie eine gewisse Mindestkettenlänge aufweisen und nicht verzweigt (oder höchstens schwach verzweigt) sind. Zyklische Verbindungen werden im allgemeinen von Harnstoff nicht angelagert. Auf dieses verschiedenartige Verhalten des Harnstoffs kann man Verfahren zur Trennung von Gemischen gründen¹.

Das eingehende Studium und die Strukturuntersuchung dieser neuen organischen Additionsverbindungen hat zu höchst überraschenden Ergebnissen geführt. Man hat in den geschilderten Addukten einen neuartigen Typ von Additionsverbindungen vor sich, in denen die Partner nicht nach den aus der Koordinationslehre abzuleitenden Verhältniszahlen vereinigt sind, sondern deren Kristalle nach einem gänzlich andersartigen Prinzip aufgebaut sind. Über diese Arbeiten wird in Kürze an anderer Stelle² ausführlich berichtet werden.

F. BENGEN und W. SCHLENK jr.

Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen am Rhein, den 22. September 1948.

Summary

It has been found that urea is capable of forming addition products with a great number of aliphatic compounds of various kind. The partners must have a chain structure the chain being straight or branched within certain limits. As a rule, the chain must contain at least six members or more. Cyclic compounds are generally not added to urea. Processes of separating mixtures of organic compounds can be based upon their different behaviour towards urea.

The newly discovered addition products represent a type unknown so far. The structure of their crystals differs from that known from the classic theory of the complex chemistry.

¹ Die diesbezüglichen Ergebnisse aus den Jahren 1940 bis 1944 sind in der grundlegenden Anmeldung von F. BENGEN und in weiteren Anmeldungen beim Reichspatentamt niedergelegt.

² Liebigs Annalen (1949).