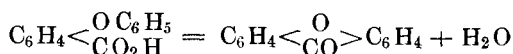


Diese Bildungsweise, welche der Gleichung



entspricht, darf wohl als weiterer entscheidender Beweis zu Gunsten der Ketonformel des Diphenylketons denjenigen angereicht werden, die Feer und ich aus dem Verhalten dieses Körpers hergeleitet hatten.

Genf. Universitätslaboratorium.

79. B. Kühn und Ed. Henschel: Ueber substituirte Biurete.

(Eingegangen am 7. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mono- und disubstituirte aromatische Harnstoffe addiren sich zu aromatischen Cyansäureäthern (Phenyl- und *p*-Tolyl-Isocyanat) unter Bildung substituirtter Biurete:

1. $\text{CONR} + \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHR} = \text{NHR} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHR}$;
2. $\text{CONR} + \text{CO} \cdot (\text{NHR})_2 = \text{NHR} \cdot \text{CO} \cdot \text{NR} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHR}$.

Triphenylbiuret

entsteht durch Auflösen von Diphenylharnstoff in einer überschüssigen Menge heissen Phenylcyanates und $\frac{1}{2}$ —1stündiges Digeriren der klaren Lösung bei 150°. Beim Erkalten scheidet sich der erwartete Körper krystallinisch ab und zeigt aus Alkohol umkrystallisirt den constanten Schmelzpunkt 147—148°. Bei höherem Erhitzen tritt regressive Zersetzung in Phenylcyanat und Diphenylharnstoff ein.

| Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ | | Gefunden | | | | |
|---|-------|----------|-------|------|-------|------|
| C | 72.50 | 72.51 | 72.71 | — | — | pCt. |
| H | 5.13 | 5.4 | 5.5 | — | — | » |
| N | 12.6 | — | — | 12.8 | 12.63 | » |

Der Körper ist von Hofmann ¹⁾ aus Diphenyldicyanat und Anilin bereits früher vom Schmelzpunkt 147° gewonnen worden.

α -Diphenylbiuret

bildet sich auf analoge Weise beim Digeriren von Monophenylharnstoff mit Phenylcyanat bei 120°. Nebenbei entsteht in geringer Menge ein hochschmelzender Körper. Der Schmelzpunkt des Biuretes liegt bei 208—210°.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte IV, 246.

| | |
|-------------------------------|------------|
| Ber. für $C_{14}H_{13}N_3O_2$ | Gefunden |
| N 16.47 | 16.86 pCt. |

Hofmann¹⁾, der die fragliche Verbindung aus Diphenyldicyanat und Ammoniak dargestellt hat, giebt den Schmelzpunkt 210° an.

Phenyl-*p*-Ditolylburet.

Man löst *p*-Ditolylharnstoff vom Schmelzpunkt 259° in überschüssigem, heissem Phenylcyanat auf und digerirt $\frac{1}{2}$ Stunde bei 160—170°. Das beim Erkalten abgeschiedene Biuret schmilzt aus Alkohol umkrystallisirt bei 140°.

| | |
|-------------------------------|----------------|
| Ber. für $C_{22}H_{21}N_3O_2$ | Gefunden |
| C 73.53 | 73.9 73.7 pCt. |
| H 5.8 | 6.4 5.88 » |

Phenyl-Benzyl-*p*-Tolylburet.

Benzyl-*p*-Tolylharnstoff vom Schmelzpunkt 180—181° — derselbe wird leicht aus Benzylamin und *p*-Tolylcyanat²⁾ erhalten — löst sich schon unter 100° in Phenylcyanat auf. Nach einstündigem Digeriren der Lösung bei 100° wird erkalten gelassen und mit Ligroin das erwartete Biuret ausgefällt. Es bildet so eine amorphe harzige Masse, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkt 95—104° gewonnen wird.

| | |
|-------------------------------|------------|
| Ber. für $C_{22}H_{21}N_3O_2$ | Gefunden |
| N 11.69 | 11.48 pCt. |

¹⁾ Diese Berichte IV, 246.

²⁾ Das *p*-Tolylcyanat wurde analog W. Hentschel's Phenylcyanat-Synthese aus salzsaurem *p*-Toluidin und Phosgen dargestellt. Die Reaction verläuft jedoch hierbei nicht so glatt, wie in der Phenylreihe, was auch W. Frentzel, der unabhängig von uns denselben Versuch kürzlich ausgeführt hat, im letzten Hefte dieser Berichte Seite 411 bestätigt. Wir erhielten beim Ueberleiten eines starken Phosgenstromes über geschmolzenes salzsaures *p*-Toluidin neben geringen Mengen Cyanates zum grössten Theil Ditolylharnstoff, welcher erst durch abermalige Behandlung mit Phosgen in das Cyanat übergeführt wurde. Man verfährt daher, wie wir uns durch mehrere Versuche überzeugt haben, am zweckmässigsten so, dass man *p*-Ditolylharnstoff, den man schon aus blossem, zum Schmelzen gebrachten Toluidin durch Behandeln mit Phosgen leicht erhält, in einer Retorte schmilzt und der Wirkung eines kräftigen Phosgenstromes aussetzt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Zur Vermeidung von Verstopfungen, welche leicht durch sublimirendes Toluidin oder sublimirenden Harnstoff herbeigeführt werden können, empfiehlt sich die Anwendung weithalsiger Retorten und sehr weiter Abzugsröhren. Der Siedepunkt des von uns gewonnenen *p*-Tolylcyanates wurde nach zweimaliger Rectification bei 187° unter 0.751 m Druck gefunden. Das von Hofmann (diese Berichte III, 653) aus *p*-Tolylurethan dargestellte *p*-Tolylcyanat siedet bei 185°.

p-Tritolybiuret

wird analog wie Triphenylbiuret aus *p*-Tolycyanat und *p*-Ditolyharnstoff gewonnen. Schmelzpunkt 155—156°. Bei höherem Erhitzen tritt regressive Zersetzung ein.

| Ber. für $C_{23}H_{23}N_3O_2$ | | Gefunden | | |
|-------------------------------|-------|----------|------|--------|
| C | 73.99 | 73.7 | 74.3 | — pCt. |
| H | 6.16 | 6.63 | 6.6 | — » |
| N | 11.26 | — | — | 11.6 » |

o-p-Ditolybiuret

entsteht beim Erhitzen von Mono-*p*-Tolyharnstoff vom Schmelzpunkt 176° mit überschüssigem *p* Tolycyanat bei 150—160°. Die aus verdünntem Alkohol erhaltenen weissen Nadeln sintern bei 210° zusammen und schmelzen zwischen 216 und 224°.

| Ber. für $C_{16}H_{17}N_3O_2$ | | Gefunden | |
|-------------------------------|------|-----------|--|
| N | 14.8 | 15.2 pCt. | |

Diphenyl-*p*-Tolybiuret

wird erhalten aus Diphenylharnstoff und *p*-Tolycyanat bei 1stündigem Erhitzen auf 160—170°. Schmelzpunkt 214—216°.

| Ber. für $C_{21}H_{19}N_3O_2$ | | Gefunden | |
|-------------------------------|-------|------------|--|
| N | 12.17 | 12.47 pCt. | |

Diphenyldimethylharnstoff $CO(NC_6H_5 \cdot CH_3)_2$ geht weder mit Phenyl- noch mit *p*-Tolycyanat eine Verbindung ein.

80. Roland Scholl: Umwandlung von Ketoximen in Pseudonitrole.

(Eingegangen am 4. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die interessanten, von V. Meyer entdeckten Pseudonitrole¹⁾ gehörten bisher zu den schwierigst zugänglichen Substanzen. Die Umwandlung der secundären Alkyljodide in die entsprechenden Nitroderivate und deren Nitrosirung zu Pseudonitrolen bilden ebenso umständliche als verlustreiche Operationen. Da ausserdem die erste Phase derselben für die höheren Homologen sehr bald nicht mehr durchführbar ist, so beschränkt sich wohl aus diesem Grunde unsere

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 175, 120 und 180, 133.