

$C_{12}H_{22}O_{11}$. Nun könnte man vielleicht zu der Annahme geneigt sein, dass meinem Präparat die Zusammensetzung $2(C_6H_{10}O_5) + H_2O$ zukomme, doch ist dieses wenig wahrscheinlich, da das Präparat bei 110° getrocknet war und Gewichtsconstanz gezeigt hatte.

Die Frage nach der Natur des bei der Hydrolyse entstehenden Zuckers ist durch Hessenland dahin erledigt, dass derselbe überwiegend *d*-Mannose, zum kleinen Theil Dextrose ist. H. hat das Mannosephenylhydrazon, das Osazon und Oxim dargestellt und analysirt, sowie die Polarisation des Hydrazons bestimmt. Die Bildung von kleinen Mengen Dextrose neben der Mannose würde übrigens zeigen, dass das Hefegummi, wenigstens das nach dem Verfahren von Hessenland dargestellte, nicht völlig einheitlicher Natur ist. Dieser Punkt bedarf noch weiterer Aufklärung.

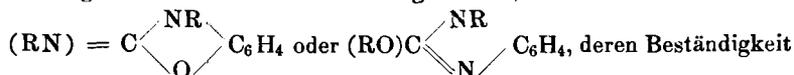
176. Felix Lengfeld und Julius Stieglitz:

Ueber Alkylisoharnstoffe (Imidocarbaminsäureäther).

[Vorläufige Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 30. März.)

Während schon längst die sogenannten Isoderivate von Thioharnstoffen ($R^I R^{II} N$) ($R^{III} N$) $C(SR^{IV})$ bekannt und ausführlich untersucht worden sind, hat man bis jetzt von Harnstoffen nur ausnahmsweise entsprechende Derivate erhalten; und zwar sind die bekannten Verbindungen dieser Art fast alle Ringderivate, z. B. von den Formen



und Reactionsfähigkeit durch die Ringschliessung offenbar beeinflusst sein müssen. Ohne solchen Ring ist uns nur eine derartige Verbindung in der Literatur begegnet, die Aethoxymethenyldianthranilsäure ¹⁾.

Da es uns für eine Untersuchung erwünscht war, die Eigenschaften von einfacheren Alkylisoharnstoffen kennen zu lernen, suchten wir solche darzustellen und erreichten auch alsbald auf einfachem Weg das Ziel. Da Carbodiphenylimid, $C_6H_5N:C:NC_6H_5$, in seiner Constitution ganz dem Phenylisocyanat entspricht $.C_6H_5N:C:O$. und dieses so leicht sich mit Alkoholen zu Urethanen verbindet, haben wir das Erstere in analoge Reaction zu bringen versucht. Hill ²⁾ hat beobachtet, das Carbodiphenylimid sich mit Mercaptan beim Stehen in der Kälte vereinigt zu Alkylisothiodiphenylharnstoff. Alkohol bewirkt unter diesen Umständen, wie Schall ³⁾ auch erwähnt, grössten-

¹⁾ Sandmeyer, diese Berichte 19, 2656.

²⁾ Diese Berichte 15, 1308.

³⁾ Diese Berichte 25, 2890.

theils eine Umwandlung des Carbodiphenylimids in die feste Modification. Als wir aber 10 g (1 Molekel) frisch dargestelltes und destillirtes Carbodiphenylimid (Siedepunkt 198—199° bei 30 mm) mit einem geringen Ueberschuss (2.9 g) sorgfältig über Natrium destillirten Aethylalkohols im Einschlussrohr drei bis vier Stunden auf 160—190° erhitzten, fand die Anlagerung quantitativ statt. Die Röhre öffnete sich ohne Druck. Von dem hellgelb gefärbten Oel wurde bei Zimmertemperatur der überschüssige Alkohol im Vacuum im getrockneten Luftstrom verdampft und sobald sich der Druck auf etwa 20 mm vermindert hatte, wurde zur Destillation geschritten. Fast das Ganze destillirte bei 197—203° bei 20 mm ohne merkliche Zersetzung. Bei wiederholter Destillation wurde eine Fraction vom constanten Siedepunkt 200° (uncorr. bei 20 mm) erhalten und diese zur Analyse verwendet.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O$.

Procente: C 75.00, H 6.67, N 11.67.

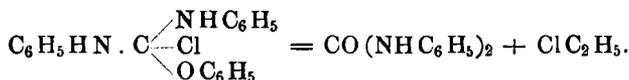
Gef. » » 74.85, 74.77, » 7.27, 6.95, » 11.68.

Der Körper zeigt die erwartete Zusammensetzung des Aethylisodiphenylharnstoffs (Phenylimidophenylcarbaminsäureäthyläther):



Es bildet ein farbloses, glycerinähnliches Oel, welches bei -15° sehr dickflüssig und klebrig wird, aber nicht erstarrt. Es ist leicht löslich in Ligroïn (Sdp. 40—60°) und den anderen organischen Lösungsmitteln.

Beim Einleiten von trockener Chlorwasserstoffsäure in die Ligroïnlösung fällt ein Salz aus, welches bei 60—80° unter Gasentwicklung flüssig wird und wieder erstarrt, um bei 235° von Neuem zu schmelzen. Zur Untersuchung des Gases wurde über reines Oel ein trockner Chlorwasserstoffsäurestrom bei 80° geführt und das Gas über Kalilauge aufgefangen. Dasselbe brannte mit grünesäumter Flamme und war also Aethylchlorid. Das zurückbleibende feste Product wurde mit kaltem Benzol gewaschen und zeigte dann sofort den Schmelzpunkt 235° und die sonstigen Eigenschaften von Carbanilid. Die Reaction ist:



Das Additionsproduct von Chlorwasserstoffsäure und Carbodiphenylimid giebt mit Natriumäthylat ebenfalls Aethylisodiphenylharnstoff. Mit der weiteren Untersuchung der beschriebenen Reactionen sind wir beschäftigt.