

Das so erhaltene Cinnamyl- $\alpha$ -Diphenylsemicarbazid bildet kleine, nadelförmige Krystalle, welche bei  $218^{\circ}$ — $219^{\circ}$  schmelzen und in Alkohol mässig, in Chloroform sehr schwer, in Petroläther unlöslich sind.

Analyse: Ber. Procente: C 73.95, H 5.32.  
Gef. » » 74.13, » 5.45.

Zuletzt führe ich noch an, dass auch die Acetylverbindungen secundärer Hydrazine sich mit Phenylisocyanat vereinigen. Ich untersuchte zu diesem Zweck das Verhalten des von Philips dargestellten Acetylbenzylphenylhydrazins,  $C_6H_5N C_7H_7NHCOCH_2$ , zu der genannten Verbindung und erhielt so das Acetylbenzylidiphenylsemicarbazid,  $CO \left\langle \begin{array}{l} NH C_6H_5 \\ N CO CH_3 \end{array} \right. . N C_6H_5 . C_7H_7$ , das bei  $145^{\circ}$  schmelzende kleine Nadeln bildet.

Analyse: Ber. Procente: N 11.7.  
Gef. » » 12.01, 11.85.

Die Verbindung unterscheidet sich von den beschriebenen Derivaten des  $\alpha$ -Diphenylsemicarbazides dadurch, dass Fehling's Lösung von derselben weder in der Kälte noch in der Wärme verändert wird.

Rostock, den 16. Mai 1894.

## 286. Arthur Lachman und Johannes Thiele: Ueber einige Nitramine der Harnstoffgruppe.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. Juni.)

Aus den glänzenden Arbeiten Franchimont's, denen wir die Kenntniss fast aller bis jetzt beschriebenen Nitramine verdanken, könnte man schliessen, dass die Nitramine gerade der einfachsten Säureamide, wie des Harnstoffs und Urethans nicht existenzfähig seien. Wenigstens erhielt Franchimont durch Einwirkung von Salpetersäure auf Harnstoffnitrat statt des zu erwartenden Nitroharnstoffs nur seine Zersetzungsproducte,  $N_2O$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$  <sup>1)</sup>, und ähnlich verlief die Reaction der Salpetersäure auf Urethan <sup>2)</sup> und Acetamid <sup>3)</sup>. Trotzdem lassen sich derartige Amide äusserst leicht nitriren, wenn man den von Franchimont angewendeten Salpetersäureüberschuss vermeidet und mit möglichst theoretischen Mengen Salpetersäure in concentrirt schwefelsaurer Lösung arbeitet. Bilden die zu nitrirenden Verbindungen Nitrate, so löst man dieselben direct in concentrirter Schwefelsäure, andernfalls löst man die zu nitrirende Substanz in der

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. 2, 96; 3, 219. <sup>2)</sup> l. c. 2, 96, 340. <sup>3)</sup> l. c. 2. 95.

Säure und trägt allmählich die berechnete Menge Salpetersäure, oder besser Salpeter ein. Für gute Kühlung mit Eis oder Kältemischung ist in allen Fällen Sorge zu tragen.

#### Nitroharnstoff, $\text{NO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CONH}_2$ .

Derselbe fällt sofort aus, wenn eine kalt bereitete Lösung von Harnstoffnitrat in concentrirter Schwefelsäure auf Eis gegossen wird. Durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus warmem Wasser gereinigt, stellt er ein in Wasser und Alkohol, in der Kälte ziemlich schwer, in der Wärme leicht lösliches Pulver dar. Nitroharnstoff ist eine starke Säure, die Kohlensäure leicht austreibt neutrale Alkalisalze bildet, und durch Alkalien in der Wärme unter Gasentwicklung zersetzt wird. Mit Mercuri- und Mercuronitrat entstehen schwerlösliche Verbindungen, eine leichter lösliche mit Silbernitrat.

Die Reduction des Nitroharnstoffs verläuft sehr wenig glatt, es gelang aber, die Bildung von Semicarbazid durch die schwerlösliche Benzaldehydverbindung <sup>1)</sup> nachzuweisen.

#### Nitrourethan, $\text{NO}_2 \cdot \text{NHCOOC}_2\text{H}_5$ .

Dasselbe fällt nicht aus, wenn man Urethan in Schwefelsäure löst und nach Zusatz der theoretischen Menge Salpeter auf Eis giesst. Nach dem Neutralisiren des grössten Theils der Säure lässt es sich der Flüssigkeit mit Aether entziehen und aus der ätherischen Lösung durch Ammoniakgas als Ammoniaksalz von der Formel  $\text{NH}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  ausfällen. Durch Zersetzen des Ammoniaksalzes mit Salzsäure, abermaliges Ausäthern und Abdestilliren des Aethers bleibt das Nitramin als krystallinische, stark sauer reagirende und in allen Lösungsmitteln, ausser Ligroïn, leicht lösliche Masse zurück, die aus Ligroïn in prächtigen Blättern krystallisirt werden kann. Schmp.  $64^\circ$ , Schmp. des Ammoniaksalzes  $183^\circ$ .

Gegen Metallsalze verhält sich das Nitrourethanammonium ähnlich wie der Nitroharnstoff.

#### Nitrirung von Dicyandiamid und von Biuret.

Auch Dicyandiamid und Biuret lassen sich in ähnlicher Weise leicht nitriren. Die Nitrokörper fallen sofort aus, wenn das Nitrirungsgemisch auf Eis gegossen wird. Die Verbindung aus Dicyandiamid ist nach den Analysenresultaten Mononitrodicyandiamidin.

Wir beabsichtigen, vorstehende Verbindungen genauer zu untersuchen, die Resultate sollen nebst den Analysen an anderer Stelle veröffentlicht werden, auch beabsichtigen wir, alkyilirte Harnstoffe sowie nichtalkyilirte Carbonsäureamide in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 270, 34.