

den Schmelzpunkt seines Semicarbazons (100°) als durch eine Stickstoffbestimmung des Letzteren als Methylpropylketon.

Ber. N 29.37. Gef. N 29.57.

Aus dem im Kolben verbliebenen Rückstand konnte 2.7-Oktandion vom Schmp. 44° in grösserer Menge isolirt werden.

Elektrolyse eines Gemisches von brenztraubensaurem und lävulinsaurem Kalium.

Anodenraum.	Kathodenraum.
26 g brenztraubensaures und 31 g lävulinsaures Kalium in Lösung 1.5:1	Kaliumcarbonatlösung.
Molekularverhältniss 1:1.	

Gasanalyse: 86.8—97.0 pCt. CO<sub>2</sub>, 0.2—0.4 pCt. O, 1.3—5.3 pCt. CO, 1.6—7.6 pCt. Gasrest.

Erst nach längerer Zeit trat im positiven Elektrolyten die Bildung einer relativ geringen Oelschicht ein. Der Elektrolyt wurde nach Beendigung des Versuches neutralisirt und mit Aether ausgezogen. Der nach dem Verdunsten des Aethers verbleibende Rückstand lieferte, der fractionirten Destillation unterworfen, eine kleine Menge eines gelblichgrün gefärbten Vorlaufs, eine Hauptfraction von 183—190° und einen im Kolben zurückbleibenden, schmierigen Rest. Letzterer enthielt das bei der Elektrolyse gebildete 2.7-Oktandion. Die Fraction 183—190°, in welcher das erwartete Acetylaceton vorliegen musste, wurde mit Salpetersäure, 1.45 spec. Gewicht, schwach erwärmt und das Reactionsproduct mit Benzol ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Letzteren hinterbleiben allerdings nur wenige Kryställchen, deren Schmp. 128° mit dem von Angeli angegebenen übereinstimmt und die Gegenwart von Acetylaceton beweist.

## 102. Ernst Menne: Ueber Pseudoharnstoffe.

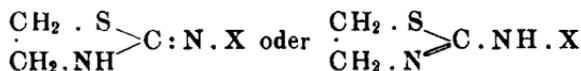
[Aus dem I. Chem. Berliner Univ.-Laboratorium.]

(Eingegangen am 23. Februar.)

Als »Pseudothioharnstoffe« hat Gabriel<sup>1)</sup> basische Verbindungen von ringförmiger Constitution bezeichnet, welche mit den Thioharnstoffen isomer sind. Sie wurden von ihm und seinen Schülern erhalten theils durch Einwirkung von Bromäthylamin und dessen Homologen auf Rhodankalium oder Senföle, theils aus den ein ungesättigtes Radical enthaltenden Thioharnstoffen mittelst starker Salzsäure im Einschussrohr bei 100°. In beiden Fällen musste die intermediäre

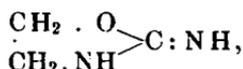
<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1139.

Bildung eines Thioharnstoffes mit halogenhaltigem Alkyl, welcher nicht isolirt werden konnte, angenommen werden, und aus welchem durch Wiederabspaltung von Halogenwasserstoffsäure unter Ringschliessung der Pseudothioharnstoff hervorging. Diese Körper erwiesen sich durch ihre Oxydationsproducte als Abkömmlinge des Thiazolins und waren nach den Formeln



zusammengesetzt<sup>1)</sup>.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Gabriel unternahm ich die Darstellung substituirt (schwefelfreier) Pseudoharnstoffe. Das Urbild derselben, der Aethylen- $\psi$ -Harnstoff,



war von Gabriel<sup>2)</sup> bereits als nicht krystallisirendes Oel erhalten und in Form seiner Salze analysirt worden.

Die Bildung der im Folgenden beschriebenen Pseudoharnstoffe erfolgte nicht so glatt wie die der entsprechenden  $\psi$ -Thioharnstoffe, da Nebenreactionen die Reingewinnung der Basen erschwerten. Bemerkenswerth ist, dass hierbei der intermediäre halogenisirte Harnstoff in fast allen Fällen isolirt werden konnte.

### 1. Phenyl-Aethylen- $\psi$ -Harnstoff.

10 g Bromäthylaminbromhydrat wurden in einem Schütteltrichter mit eiskalter 33-procentiger Kalilauge übergossen und das sich ausscheidende Oel möglichst schnell mit Benzol ausgeschüttelt und abgehoben. Die so erhaltene Lösung des freien Bromäthylamins wurde mit etwas weniger als der molekularen Menge Phenylcyanat versetzt. Sogleich entstand unter Erwärmung eine krystallinische Ausscheidung, die durch Zusatz von Ligroin vervollständigt wurde. Der aus Alkohol umkrystallisirte Körper schmolz bei 106–107° und erwies sich als  $\beta$ -Bromäthylphenylharnstoff,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ .

0.2370 g Sbst.: 0.3840 g  $\text{CO}_2$ , 0.0994 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1180 g Sbst.: 12.6 ccm N (22°, 748 mm). — 0.206 g Sbst.: 0.161 g AgBr.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OBr}$ . Ber. C 44.44, H 4.52, N 11.52, Br 32.92.

Gef. » 44.19, » 4.66, » 11.95, » 33.25.

Durch Kochen mit Wasser lagerte sich die Verbindung in das bromwasserstoffsäure Salz einer Base um, welche durch Kalilauge in Freiheit gesetzt, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 118–119°

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1139; 23, 964; 22, 2991; 24, 260.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 1139 ff.

schmolz und sich als identisch erwies mit dem von Gabriel <sup>1)</sup> durch Umlagerung von Vinylphenylharnstoff gewonnenen *N*-Phenyl-Aethylen- $\psi$ -Harnstoff,  $C_9H_4 \begin{matrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{matrix} = C \cdot NH \cdot C_6H_5$ .

0.2364 g Sbst.: 0.5734 g CO<sub>2</sub>, 0.1374 g H<sub>2</sub>O. — 0.1922 g Sbst.: 28.5 ccm N (18°, 761 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 66.66, H 6.17, N 17.28.  
Gef. » 66.16, » 6.46, » 17.22.

Das Pikrat, (C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>), schmilzt beim raschen Erhitzen unter Bräunung bei 175°.

0.2023 g Sbst.: 32.3 ccm N (23°, 754 mm).<sup>1)</sup>

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>8</sub>. Ber. N 17.90. Gef. N 17.95.

## 2. Phenyl-Aethylen- $\psi$ -Thioharnstoff.

Die Darstellung dieser der vorigen analogen Base verlief wesentlich anders. Die benzolische Lösung des freien Bromäthylamins liess nach Zugabe der äquimolekularen Menge Phenylsenföhl unter Erwärmung ein rothbraunes, schweres Oel zu Boden sinken, welches nach schnellem Abgiessen der überstehenden benzolischen Flüssigkeit (A) erstarrte, bald aber durch Wasseranziehung sich wieder verflüssigte. Das hygroskopische Product war das Bromhydrat des Phenyl-Aethylen-

$\psi$ -Thioharnstoffs,  $\begin{matrix} CH_2 \cdot S \\ CH_2 \cdot N \end{matrix} = C \cdot NH \cdot C_6H_5$ .

Die durch Kalilauge in Freiheit gesetzte Base wurde aus verdünntem Alkohol in grossen Nadeln vom Schmp. 159—160° erhalten. In Aether, Alkohol, Essigester und heissem Benzol ist sie leicht löslich, schwer in Wasser, dem sie alkalische Reaction verleiht.

0.2225 g Sbst.: 0.4898 g CO<sub>2</sub>, 0.1140 g H<sub>2</sub>O. — 0.2048 g Sbst.: 28.8 ccm N (23°, 760 mm). — 0.1948 g Sbst.: 0.2569 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 60.67, H 5.62, N 15.73, S 17.97.  
Gef. » 60.58, » 5.74, » 15.94, » 18.11.

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 198—202°.

0.2131 g Sbst.: 31.5 ccm N (16°, 759 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub>S. Ber. N 17.19. Gef. N 17.27.

Das Aurat ist ein gelbes Pulver. Schmp. 140—142°.

0.2007 g Sbst.: 0.0763 g Au.

(C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S · HCl) AuCl<sub>3</sub>. Ber. Au 38.10. Gef. Au 38.01.

Das Chloroplatinat schmilzt bei 199—202°.

0.2405 g Sbst.: 0.0603 g Pt.

(C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S · HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 25.36. Gef. Pt 25.07.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2936.

Es gelang, die Base zu methyliren, indem sie in überschüssigem Jodmethyl unter gelindem Erwärmen gelöst und in unbedeckter Glasschale sich selbst überlassen wurde. Nach 24 Stunden war der Inhalt zu einem gelben krystallinischen Kuchen erstarrt, welcher aus Alkohol in Gestalt schneeweisser Krystalle vom Schmp. 165° anschoss. Es war das Jodhydrat des Methylphenyl-Aethylen- $\psi$ -Thioharnstoffs entstanden.

0.2120 g Sbst.: 0.2930 g CO<sub>2</sub>, 0.0826 g H<sub>2</sub>O. — 0.2898 g Sbst.: 22.8 ccm N (23°, 751 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S. HJ. Ber. C 37.50, H 4.06, N 8.75.

Gef. » 37.69, » 4.32, » 8.81.

Die freie Base wurde als ein dickliches Oel erhalten.

Die Hoffnung, durch Oxydation dieser Base mit Chlor und durch darauf folgende Spaltung des voraussichtlich entstandenen Taurocarbaminsäure-Derivates den Ort der eingetretenen Methylgruppe und dadurch die Constitution des Phenyl-Aethylen- $\psi$ -Thioharnstoffs ermitteln zu können, scheiterte, weil das erhaltene Oxydationsproduct nicht einheitlicher Natur war und bei seiner geringen Menge nicht gereinigt werden konnte.

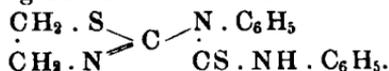
Aus der zuvor erwähnten benzolischen Mutterlauge (A) fiel auf Zusatz von Ligroin, wie auch beim Verdunsten eine zähe unkrystallinische Masse aus, aus welcher durch warmen Amylalkohol glänzende Nadeln vom Schmp. 113° gewonnen werden konnten.

0.2236 g Sbst.: 0.4996 g CO<sub>2</sub>, 0.0982 g H<sub>2</sub>O. — 0.2105 g Sbst.: 25.0 ccm N (24°, 756 mm). — 0.1729 g Sbst.: 0.2582 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 61.34, H 4.79, N 13.41, S 20.44.

Gef. » 60.93, » 4.88, » 13.22, » 20.50.

Nach der Analyse liegt hier eine Verbindung von einem Molekül Phenyl-Aethylen- $\psi$ -Thioharnstoff und einem Molekül Phenylsenföl vor. Es hat sich also der zuerst entstandene Pseudothioharnstoff als Base mit einem Molekül Phenylsenföl zu einem complicirten Harnstoff<sup>1)</sup> verbunden, dem folgende Formel zukommen dürfte:



Durch Kochen mit alkoholischem Kali konnte aus dieser Verbindung der Phenyl-Aethylen- $\psi$ -Thioharnstoff abgespalten werden.

#### Propylen- $\psi$ -Harnstoffe.

Die Propylen- $\psi$ -Harnstoffe wurden durch Umlagerung substituierter Allylharnstoffe gewonnen. Diese bereitete ich aus (aromatischen) Basen und Allylcyanat, welches nach Hofmann und Cahours<sup>2)</sup>

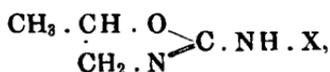
<sup>1)</sup> Analog erhielt Gabriel eine Verbindung von Methyl-Aethylen- $\psi$ -Thioharnstoff + Methylsenföl, diese Berichte 22, 1150.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 102, 297.

aus Silbercyanat und Allyljodid dargestellt war. Ich liess hierbei etwa  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Silbercyanat auf 1 Mol.-Gew. Allyljodid (beides scharf getrocknet) wirken, wonach sich das überdestillirte Product ganz frei von Allyljodid erwies. Das Allylcyanat stellte eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, deren Dämpfe die Augen äusserst heftig angreifen.

Die im Weiteren beschriebenen Allylharnstoffe wurden durch Zusammenbringen der Basen mit dem Cyanate in benzolischer Lösung dargestellt, welche sich hierbei oft bis zum Sieden erhitzte. Beim Erkalten krystallisirte der Harnstoff aus. Die Ausbeute war meist quantitativ.

Zur Umlagerung wurden diese Allylharnstoffe mit rauchender Salzsäure (2 ccm auf 1 g Substanz) im Einschlussrohr mehrere Stunden auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich nur wenig Druck. Der meist bräunlich gefärbte Rohrinhalt wurde mit Wasser verdünnt, wobei eine Trübung entstand, die sich beim Umrühren als zähe Schmiere an Gefässwand und Glasstab festsetzte. In dieser war der  $\beta$ -Chlorpropylharnstoff,  $X.NH.CO.NH.CH_2.CHCl.CH_3$ , enthalten und konnte durch geeignete Krystallisation rein erhalten werden. Die nunmehr farblose, salzsaure Lösung des Rohrinhaltes wurde mit Kalilauge übersättigt, wobei ein meist erstarrendes Oel oder eine Schmiere ausfiel, aus welcher sich der Pseudo-Harnstoff,



isoliren liess.

Die Propylen- $\psi$ -Harnstoffe sind ausgeprägte Basen, die dem Wasser, in welchem sie schwer löslich sind, alkalische Reaction verleihen und wohlcharakterisirte Salze bilden.

Nachstehend eine kurze Beschreibung der erhaltenen Körper.

#### 1. *N*-Phenyl-Propylen- $\psi$ -Harnstoff.

Der aus Allylcyanat und Anilin entstandene Allylphenylharnstoff bildete aus benzolischer Lösung derbe Nadeln vom Schmp.  $115.5^{\circ}$  <sup>1)</sup>.

Der  $\beta$ -Chlorpropylphenylharnstoff, aus verdünntem, wenig warmem Alkohol umkrystallisirt, bildet schwach gelblich gefärbte Krystalle vom Schmp.  $121^{\circ}$ .

0.228 g Sbst.: 0.474 g  $CO_2$ , 0.132 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{13}N_2OCl$ . Ber. C 56.47, H 6.12.

Gef. » 56.69, » 6.43.

<sup>1)</sup> Maly bezeichnet einen Körper vom Schmp.  $96-97^{\circ}$  als Allylphenylharnstoff, den er aus Allylphenyloxalylharnstoff erhielt, Zeitschr. f. Chemie 1869, 263.

Der *N*-Phenyl-Propylen- $\psi$ -Harnstoff ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol. Aus Essigester krystallisiert, zeigt er den Schmp. 132°.

0.2098 g Sbst.: 0.5250 g CO<sub>2</sub>, 0.1335 g H<sub>2</sub>O. — 0.2373 g Sbst.: 33.8 ccm N (18°, 741 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 68.18, H 6.82, N 15.92.

Gef. » 68.19, » 7.07, » 16.09.

Salze des  $\psi$ -Harnstoffs: Pikrat, gelbes Pulver, Schmp. 166—168°.

0.3030 g Sbst.: 0.5300 g CO<sub>2</sub>, 0.1069 g H<sub>2</sub>O. — 0.2542 g Sbst.: 37.9 ccm N (23°, 769 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 47.41, H 3.70, N 17.28.

Gef. » 47.69, » 3.91, » 17.10.

Aurat, rhombische Blättchen, Schmp. 168° ohne Zersetzung.

(C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O.HCl)AuCl<sub>3</sub>. Ber. Au 38.19. Gef. Au 38.25.

Platinat, röthlich-gelbliches Pulver. Beim Erhitzen Zersetzung.

(C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O.HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 25.49. Gef. Pt 25.24.

## 2. Methylphenyl-Propylen- $\psi$ -Harnstoff.

Der Allylmethylphenylharnstoff (aus Allylcyanat und Methylanilin) ist ein Oel, welches in einer Kältemischung bei — 10° erstarrt. Er ist in kalter starker Salzsäure löslich, fällt aber bei Wasserzusatz wieder aus. Beim Umlagern bildet sich kein chlorhaltiges Zwischenproduct. Der Methylphenyl-Propylen- $\psi$ -Harnstoff ist ein nicht krystallisirendes Oel. Durch fractionirten Zusatz von Natriumpikrat zur Lösung seines salzsauren Salzes konnte ein Pikrat, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, erhalten werden. Schmp. 156—157°.

0.2027 g Sbst.: 0.3612 g CO<sub>2</sub>, 0.079 g H<sub>2</sub>O. — 0.210 g Sbst.: 32.1 ccm N (24°, 760 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 48.68, H 4.05, N 16.71.

Gef. » 48.59, » 4.33, » 17.23.

## 3. *o*-Tolyl-Propylen- $\psi$ -Harnstoff.

Der *o*-Tolylallylharnstoff (aus heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt) schmilzt bei 152°.

Der  $\beta$ -Chlorpropyl-*o*-tolylharnstoff (aus Alkohol umkrystallisirt) bildet Nadeln vom Schmp. 95—97°.

0.2042 g Sbst.: 0.131 AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>OCl. Ber. Cl 15.67. Gef. Cl 15.86.

Bei der Darstellung des *o*-Tolyl-Propylen- $\psi$ -Harnstoffs wurde zunächst ein rothbraunes Oel erhalten, aus welchem durch Auskochen mit Ligroin die Base herausgelöst werden konnte; aus der wasserklaren Lösung wuchsen beim Verdunsten grosse weisse Prismen heran, die scharf bei 80° schmolzen:

0.2385 g Sbst.: 0.6074 g CO<sub>2</sub>, 0.1610 g H<sub>2</sub>O. — 0.2110 g Sbst.: 27.8 ccm N (25°, 771 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 69.47, H 7.36, N 14.73.  
Gef. » 69.45, » 7.50, » 15.01.

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln. Schmp. 168—170°.  
0.1454 g Sbst.: 20.8 ccm N (17°, 752 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>O<sub>8</sub>. Ber. N 16.71. Gef. N 16.49.

Das Aurat schmilzt bei 140—142°.  
0.1910 g Sbst.: 0.0708 g Au.

(C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O · HCl)AuCl<sub>3</sub>. Ber. Au 37.17. Gef. Au 37.07.

#### 4. *m*-Tolyl-Propylen- $\psi$ -Harnstoff<sup>1)</sup>.

Der *m*-Tolylallylharnstoff bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, schöne Nadeln vom Schmp. 115°.

0.2762 g Sbst.: 37.00 ccm N (24°, 756 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. N 14.73. Gef. N 15.02.

Der  $\beta$ -Chlorpropyl-*m*-tolylharnstoff konnte nicht analysenrein erhalten werden.

Der *m*-Tolyl-Propylen- $\psi$ -Harnstoff wurde wie die analoge Ortho-Verbindung gereinigt. Schmp. 86—87°.

0.2565 g Sbst.: 0.6541 g CO<sub>2</sub>, 0.179 g H<sub>2</sub>O. — 0.235 g Sbst.: 30.6 ccm N (21°, 759 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 69.47, H 7.36, N 14.73.  
Gef. » 69.54, » 7.74, » 14.87.

Das Pikrat ist ein amorphes Pulver.  
0.1700 g Sbst.: 24.4 ccm N (14°, 748 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>O<sub>8</sub>. Ber. N 16.71. Gef. N 16.63.

Das Aurat bildet schöne gelbe Tafeln. Schmp. 115°.  
0.2000 g Sbst.: 0.0742 g Au.

(C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O · HCl)AuCl<sub>3</sub>. Ber. Au 37.17. Gef. Au 37.10.

Das orangerothe Platinat schmilzt bei 157° unter Zersetzung.  
0.2300 g Sbst.: 0.0559 g Pt.

(C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O · HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 24.58. Gef. Pt 24.30.

#### 5. *p*-Tolyl-Propylen- $\psi$ -Harnstoff.

*p*-Tolylallylharnstoff, schöne Nadeln vom Schmp. 139°.

Der  $\beta$ -Chlorpropyl-*p*-tolylharnstoff krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 138°.

0.2556 g Sbst.: 0.5492 g CO<sub>2</sub>, 0.1534 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>OCl. Ber. C 58.28, H 6.62.  
Gef. » 58.59, » 6.66.

\*) Das *m*-Toluidin wurde aus *m*-Nitro-*p*-Toluidin nach Buchka und Schachtebeck, diese Berichte 22, 831, dargestellt.

Der *p*-Tolyl-Propylen- $\psi$ -Harnstoff krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 118°.

0.2269 g Sbst.: 0.5801 g CO<sub>2</sub>, 0.1541 g H<sub>2</sub>O. — 0.3264 g Sbst.: 44.0 ccm N (25°, 762 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 69.47, H 7.36, N 14.73.

Gef. » 69.70, » 7.54, » 15.17.

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 184°.

0.1986 g Sbst.: 28.6 ccm (20°, 761 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>O<sub>8</sub>. Ber. N 16.71. Gef. N 16.57.

Das Aurat schmilzt bei 167—168°.

0.2044 g Sbst.: 0.0763 g Au.

(C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O.HCl)AuCl<sub>3</sub>. Ber. Au 37.17. Gef. Au 37.37.

Das Platinat schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 185°.

0.202 g Sbst.: 0.0501 g Pt.

(C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O.HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 24.58. Gef. Pt 24.80.

#### 6. $\alpha$ -*m*-Xylyl-Propylen- $\psi$ -Harnstoff.

Der  $\alpha$ -*m*-Xylylallylharnstoff schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 165°.

Der  $\beta$ -Chlorpropyl- $\alpha$ -*m*-Xylylharnstoff schießt aus der alkoholischen Lösung in schwach gelblichen, verfilzten Nadeln an.

0.2116 g Sbst.: 23.6 ccm N (29°, 757 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>OCl. Ber. N 11.64. Gef. N 12.21.

Der  $\alpha$ -*m*-Xylyl-Propylen- $\psi$ -Harnstoff, aus Ligroin krystallisirt, schmilzt bei 86—88°.

0.2153 g Sbst.: 0.5569 g CO<sub>2</sub>, 0.160 g H<sub>2</sub>O. — 0.2710 g Sbst.: 32.4 ccm N (21°, 759 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 70.58, H 7.84, N 13.73.

Gef. » 70.54, » 8.25, » 13.65.

Das Pikrat schmilzt bei 172—174°.

0.1818 g Sbst.: 26.00 ccm N (23°, 759 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O<sub>8</sub>. Ber. N 16.16. Gef. N 16.18.

Das Aurat zersetzt sich beim Erhitzen.

0.2400 g Sbst.: 0.0884 g Au.

(C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O.HCl)AuCl<sub>3</sub>. Ber. Au 36.21. Gef. Au 36.83.

Das Platinat zersetzt sich über 160°, ohne zu schmelzen.

0.1955 g Sbst.: 0.0474 g Pt.

(C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O.HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 23.74. Gef. Pt 24.24.

#### 7. *o*-Anisyl-Propylen- $\psi$ -Harnstoff.

Allylcyanat und *o*-Anisidin, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>)NH<sub>2</sub>, vereinigen sich erst nach eintägigem Stehen zum:

*o*-Anisylallylharnstoff, der, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 112° schmilzt.

0.2502 g Sbst.: 30.6 ccm N (21°, 765 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. N 13.60. Gef. N 14.08.

Der  $\beta$ -Chlorpropyl-*o*-anisyl-harnstoff krystallisirt aus Alkohol in schönen weissen Nadeln vom Schmp. 103°.

0.1954 g Sbst.: 21.4 ccm N (26°, 748 mm).

$C_{11}H_{15}N_2O_2Cl$ . Ber. N 11.54. Gef. N 12.03.

Der *o*-Anisyl-Propylen- $\psi$ -Harnstoff ist aus Ligroin in gelblichen Krystallen vom Schmp. 87—88° erhältlich.

0.2338 g Sbst.: 0.5494 g CO<sub>2</sub>, 0.1510 g H<sub>2</sub>O. — 0.2143 g Sbst.: 26.00 ccm N (25°, 771 mm).

$C_{11}H_{14}N_2O_2$ . Ber. C 64.07, H 6.79, N 13.59.

Gef. » 64.09, » 7.17, » 13.81.

Das Aurat schmilzt bei 129° ohne Zersetzung.

0.1700 g Sbst.: 0.0607 g Au.

$(C_{11}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)AuCl_3$ . Ber. Au 36.08. Gef. Au 35.71.

Das Platinat schmilzt bei 160—161°.

0.0602 g Sbst.: 0.0144 g Pt.

$(C_{11}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 23.63. Gef. Pt 23.92.

#### 8. *m*-Phenetyl-Propylen- $\psi$ -Harnstoff.

Der *m*-Phenethylallylharnstoff, CH<sub>3</sub>.NH.CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, schmilzt bei 154°.

0.1679 g Sbst.: 18.1 ccm N (17°, 754 mm).

$C_{12}H_{16}N_2O_2$ . Ber. N 12.73. Gef. N 12.46.

Der  $\beta$ -Chlorpropyl-*m*-Phenethylharnstoff krystallisirt aus Ligroin und schmilzt bei 116°.

0.202 g Sbst.: 19.7 ccm N (14°, 752 mm).

$C_{12}H_{17}N_2O_2Cl$ . Ber. N 10.92. Gef. N 11.39.

Der *m*-Phenetyl-Propylen- $\psi$ -Harnstoff krystallisirt aus Ligroin; Schmp. 112—113°.

0.1992 g Sbst.: 23 ccm N (19°, 742 mm).

$C_{12}H_{16}N_2O_2$ . Ber. N 12.73. Gef. N 13.00.

Das Pikrat schmilzt bei 166—168°.

0.1713 g Sbst.: 23.2 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{18}H_{19}N_5O_9$ . Ber. N 15.59. Gef. N 15.57.

Das Aurat schmilzt bei 150°.

0.2549 g Sbst.: 0.0908 g Au.

$(C_{12}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl)AuCl_3$ . Ber. Au 35.12. Gef. Au 35.62.

Das Platinat schmilzt bei 180° unter Schwärzung und Aufschäumen.

0.2210 g Sbst.: 0.0506 g Pt.

$(C_{12}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 22.85. Gef. Pt 22.89.