

schiedenen Metall- und Metalloid-Chloriden, sowie endlich seine Reaction mit Ammoniak.

In letzterem Fall wurde die Bildung eines Siliciumstickstoffhydrürs beobachtet, dessen Darstellung, Eigenschaften und Umsetzungen mit Ammoniak und wasserfreier Salzsäure Gegenstand eingehender Untersuchung waren. Letztere war erschwert durch die Unbeständigkeit des Siliciumstickstoffhydrürs, erlaubte aber, dasselbe mit Sicherheit als Derivat des vierwerthigen Siliciums zu charakterisiren; ein Uebergang des vierwerthigen Siliciums im Siliciumchloroform und dessen Derivaten in dreiverthiges unter Abspaltung von Wasserstoff und Bildung von z. B. Siliciumhexachlorid liess sich nirgends beobachten.

392. J. Stieglitz und R. W. Noble: Ueber die Isoharnstoffe. [Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory der Universität of Chicago.]

(Eingegangen am 5. Juni 1905.)

Die von R. H. Mc Kee und dem Einen¹⁾ von uns untersuchte Ueberführung von Cyanamid in Methyl- bzw. Aethyl-Isoharnstoff, $\text{NH}_2\text{C}(:\text{NH})\text{OR}$, hat diese einfachsten Sauerstoffäther des Harnstoffs kennen gelehrt und diese Körper leicht zugänglich gemacht. Zur Darstellung der Homologen der Isoharnstoffe eignet sich die angewendete Methode jedoch nicht, weil es schwer ist, den grossen Ueberschuss des benutzten Alkohols bei den höheren Alkoholen zu entfernen. Wir haben nun gefunden, dass die Darstellung sich sehr vereinfachen und die Menge des Alkohols auf wenig mehr als die berechnete vermindern lässt, wenn man die die Reaction bewirkende Chlorwasserstoffsäure möglichst in berechneter Menge anstatt im Ueberschuss verwendet. Nach mehreren Versuchen zeigte es sich, dass man am besten verfährt, wenn man von dem Monochlorhydrat des Cyanamids selbst ausgeht: da sich dieses aber sehr schwer darstellen lässt, indem Cyanamid vorzugsweise das Dichlorhydrat bildet, so wendet man einfach ein Mol.-Gew. Cyanamid, ein Mol.-Gew. Cyanamiddihydrochlorat und einen geringen Ueberschuss des betreffenden Alkohols an. Die Reaction verläuft dann schnell und glatt wie folgt:



O-Aethyl-isoharnstoff-hydrochlorat, $\text{H}_2\text{N}.\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)::\text{NH}.\text{HCl}$. Ein Mol.-Gew. Cyanamid und ein Mol.-Gew. Cyanamiddihydrochlorat wurden mit vier Mol.-Gew. absolutem Alkohol in einem kleinen Glas-

¹⁾ Diese Berichte 32, 1494 [1899]; 33, 807, 1517 [1900].

fläschchen mit eingeschliffenem und mit Draht befestigtem Stöpsel vermischt; die Mischung wurde eine halbe Stunde auf 60—70° erwärmt. Eine Probe mit ammoniakalischer Silberlösung zeigte alsdann, dass alles Cyanamid verbraucht war. Das gut krystallisirende Product wurde mit trockenem Aether einige Male angerieben, auf Thon und dann im Vacuum über Schwefelsäure und Stangenkali getrocknet. Die Ausbeute war fast quantitativ.

$C_3H_9N_3OCl$. Ber. Cl 28.45. Gef. Cl 28.50, 28.34.

Das platinchlorwasserstoffsäure Salz wurde dargestellt und analysirt:

$C_6H_{18}N_4O_2PtCl_6$. Ber. Pt 33.25. Gef. Pt 33.41.

O-Propy-lisoharnstoff-hydrochlorat, $H_2N.C(OC_3H_7):NH.HCl$, wurde auf dem gleichen Wege dargestellt, unter Anwendung von 2 Mol.-Gew. *n*-Propylalkohol (über Natrium destillirt). Die Reaction war in einer halben Stunde zu Ende. Das Product war dickflüssig und krystallisirte erst nach einigen Tagen. Es wurde darauf wie oben angegeben behandelt. Der Schmelzpunkt lag bei 64°, der Zersetzungspunkt bei 121°.

$C_4H_{11}N_3OCl$. Ber. Cl 25.58. Gef. Cl 25.66.

Auch das platinchlorwasserstoffsäure Salz wurde zur Analyse gebracht.

$C_8H_{22}N_4O_2PtCl_6$. Ber. Pt 31.73. Gef. Pt 31.96.

Die Methode wird zur Zeit im hiesigen Laboratorium benutzt, um die Reihe der Sauerstoffäther des Harnstoffes weiter auszuarbeiten.

393. Richard Willstätter und Adolf Pfannenstiel: Ueber Chinon-dimethylimin.

(VI. Mittheilung¹⁾ über chinoide Verbindungen.)

[Aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. Mai 1905.)

C. Wurster²⁾ hat vor 26 Jahren in v. Baeyer's Laboratorium beobachtet, dass die Methylderivate des *p*-Phenylendiamins bei gelinder Oxydation unbeständige, tiefgefärbte Salze liefern, und zwar das tetramethylirte blauviolette, das (asymmetr.) dimethylirte rothe Producte. Von der Empfindlichkeit dieser Basen gegen Oxydationsmittel machte

¹⁾ Die früheren Mittheilungen; diese Berichte 37, 1494, 3761, 4605, 4744 [1904]; diese Berichte 38, 1232 [1905].

²⁾ Diese Berichte 12, 1803 (mit R. Sendtner), 1807 (mit E. Schobig), 2071 [1879].