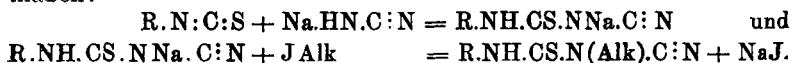


**102. Emil Fromm: Synthesen mit Cyanamid. Gemeinsam mit Hermann Wenzl: Darstellung von Thiocarbamincyaniden, Carbamincyaniden und Biureten.**

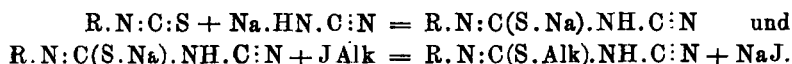
(Eingegangen am 23. Januar 1922.)

Wunderlich<sup>1)</sup> und Hecht<sup>2)</sup> haben beobachtet, daß Senföle mit Natrium-cyanamid reagieren, und haben die Reaktionsprodukte alkyliert. Sie formulierten die Reaktionen folgendermaßen:

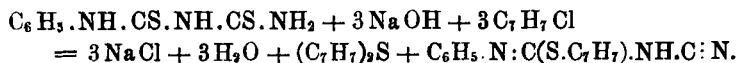


Ein Beweis dafür, daß das Natrium im Produkt der ersten Reaktion und das Alkyl in dem der zweiten an Stickstoff gebunden sind, haben Hecht und Wunderlich nicht erbracht, hätten ihn auch nicht erbringen können, da die beiden Gleichungen anders zu formulieren sind, wie aus dem Folgenden hervorgeht.

In Wirklichkeit wird das Natrium des Natrium-cyanamids nicht an den Stickstoff, sondern an den Schwefel des Senföles addiert und auch das Alkyl an den Schwefel gebunden, so daß es aus den Endprodukten als Mercaptan abgespalten werden kann. Die Gleichung hat also folgendermaßen zu lauten:



Bewiesen konnte diese Behauptung mit Hilfe der Reaktionen zwischen Phenylsenföl und Natrium-cyanamid und darauf folgender Einwirkung von Benzylchlorid werden. Dabei mußten, wenn die neuen Gleichungen richtig waren, nacheinander die Stoffe:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N:C(S.Na).NH.C:N}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N:C(S.C}_7\text{H}_7\text{).NH.C:N}$  entstehen. Ein Stoff von der letzteren Konstitution war aber bereits bekannt (und von Fromm<sup>3)</sup>) durch die Einwirkung von Benzylchlorid und Natronlauge auf Phenyl-dithiobiuret erhalten worden:



Das Benzylchlorid wirkt, wie aus der eben angeführten Gleichung ersichtlich ist, teils (am Schwefel) alkylierend, teils entschwefelnd, und es ist seinerzeit gelungen, Benzylchlorid in

<sup>1)</sup> B. 19, 448 [1886].

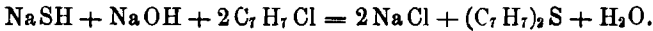
<sup>2)</sup> B. 23, 1658 [1890].

<sup>3)</sup> B. 28, 1302 [1895].

gewissen Fällen als entschwefelndes Mittel zu verwenden. Die entschwefelnde Wirkung des Halogenalkyls beruht ohne Zweifel darauf, daß es das Gleichgewicht einer Gleichung:



stört, indem es das NaSH entfernt:



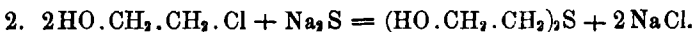
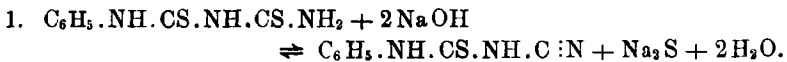
Als man versuchte, Benzylchlorid in dieser Reaktion zur Abwechslung einmal durch Äthylenchlorhydrin zu ersetzen, zeigte es sich, daß dieser Stoff ein noch viel kräftiger wirkendes entschwefeltes Agens war, da es durch  $\text{Na}_2\text{S}$  leicht in Thiodiglykol verwandelt wurde:



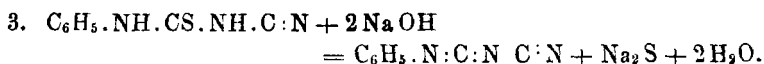
So entstanden bei der Einwirkung von Äthylenchlorhydrin und Natronlauge, sowohl auf Dithio-biurete,  $\text{R.NH.CS.NH.CS.NH}_2$ , als auch auf die Produkte aus Cyanamid und Senfölen, Thiocarbin-cyanide,  $\text{R.NH.CS.NH.C}\ddagger\text{N}$ , neben Thiodiglykolen lauter schwefelfreie Produkte und zwar ihrer drei, nämlich: Phenyl-carbamin-cyanid:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.CO.NH.C}\ddagger\text{N}$ ; *symm.* Diphenyl-harnstoff:  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH})_2\text{CO}$  und Triphenyl-isomelamin:  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.C}\ddagger\text{N})_3$ .

Nachdem die Schwierigkeiten überwunden waren, die drei schwefelfreien Produkte nebeneinander zu isolieren, und nachdem man sich überzeugt hatte, daß man auf beiden Wegen, ausgehend vom Phenylsenföl und Cyanamid oder Phenyl-dithio-biuret dieselben Produkte erhielt, erhob sich die Frage nach dem Mechanismus der Reaktion.

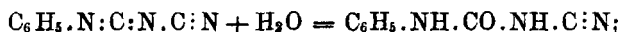
Das Phenyl-dithiohiuret wird bei dieser Reaktion zweifellos zweimal hintereinander entschwefelt, und es ist klar, daß die erste Phase dieser Reaktion durch die folgende Gleichung dargestellt wird:



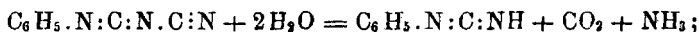
Dabei entsteht neben Thiodiglykol, Phenyl-thiocarbamin-cyanid, von welchem sich zuletzt die drei schwefelfreien Körper ableiten müssen. Es lag nahe, für diese Spaltprodukte eine einzige Muttersubstanz vorauszusetzen, und diese konnte sich durch Abspaltung des zweiten Moleküls Schwefelwasserstoff in Gestalt des hypothetischen Phenyl-cyan-carbodiimids ergeben:



Aus diesem hypothetischen Carbodiimid konnten theoretisch die drei wirklich aufgefunktlenen Produkte entstehen. Es konnte Wasser anlagern und so Phenyl-carbamincyanid liefern:



es konnte die Cyangruppe durch Verseifung verlieren und so Phenyl-cyanamid ergeben, welches sich zu Triphenyl-isomelamin polymerisiert:

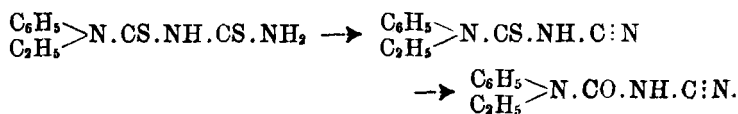


es konnte endlich zu Cyanamid und Phenylisocyanat aufgespalten werden, welches letzteres in bekannter Weise mit Wasser *symm.* Diphenyl-harnstoff liefert:



Die im Laufe der Untersuchungen gemachte Erfahrung, daß man durch sparsames Zugeben von Alkali die Reaktion derartig leiten kann, daß fast nur Aryl-carbamincyanide und so gut wie gar kein Diaryl-harnstoff und Triaryl-melamin entsteht, spricht zunächst nicht gegen diese Annahme, denn die Reaktionsgeschwindigkeit der Anlagerung von Wasser an das Carbodiimid konnte in schwach alkalischer Lösung wesentlich größer sein, als die Geschwindigkeit der Spaltungsreaktionen.

Dennoch ließ sich mit Hilfe dieser Beobachtungen zeigen, daß es nicht angeht, das hypothetische Aryl-cyan-carbodiimid als Erstprodukt der Reaktion anzunehmen, denn es gelingt aus Phenyl-äthyl-dithiobiuret durch Einwirkung von nicht zu viel Alkali und Äthylenchlorhydrin das Phenyl-äthyl-carbamincyanid zu erhalten:



In diesem Falle kann infolge Mangels eines Wasserstoffatoms von der Abspaltung eines zweiten Moleküles Schwefelwasserstoff und der Bildung eines Carbodiimid-Abkömmlings nicht die Rede sein. Demnach leiten sich die drei Spaltungsprodukte zwar alle von den Aryl-thiocarbamincyaniden ab, nicht aber von einem Aryl-cyan-carbodiimid.

Es ist klar, daß die Aryl-carbamincyanide aus den Aryl-thiocarbamincyaniden durch einfache Hydrolyse entstehen können:

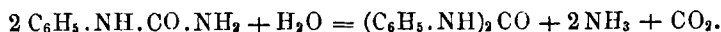


Gestützt wird diese Auffassung durch die Tatsache, daß diese Umwandlung nur in einer Lösung vor sich geht, welche Hydroxylionen enthält, d. h., etwa bei der Einwirkung von Natronlauge und Benzylchlorid, von Ammoniak und Benzylchlorid, aber nicht von Pyridin und Benzylchlorid.

Daß diese Aryl-carbamincyanide beim Kochen in alkalischer Lösung verseift und aufgespalten werden können, ist voraus zu sehen:



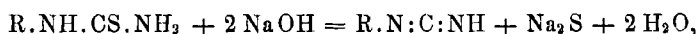
Dabei sollten nun freilich Aryl-harnstoffe und nicht Diaryl-harnstoffe entstehen; indessen hat bereits A. W. Hofmann<sup>1)</sup> gezeigt, daß die Aryl-harnstoffe sich bei dauerndem Kochen mit Wasser oder Alkali in Diaryl-harnstoffe verwandeln:



So verbleibt also nunmehr die Notwendigkeit, die Bildung des Triphenyl-isomelamins zu erklären. Dieses kann freilich nicht aus Phenyl-carbamincyaniden durch Alkalien und entschwefelnde Mittel gebildet werden. Dagegen kann Aryl-thiocarbamincyanid ebenso gut wie Aryl-carbamincyanid bei dauerndem Kochen mit Alkali verseift und so zu Aryl-thioharnstoff aufgespalten werden:



Daß Aryl-thioharnstoffe aber mit einem entschwefelnden Mittel in alkalischer Lösung Aryl-cyanamide liefern:



haben schon andere Forscher gezeigt<sup>1)</sup>. Aryl-cyanamide aber polymerisieren sich leicht zu Triphenyl-isomelaminen.

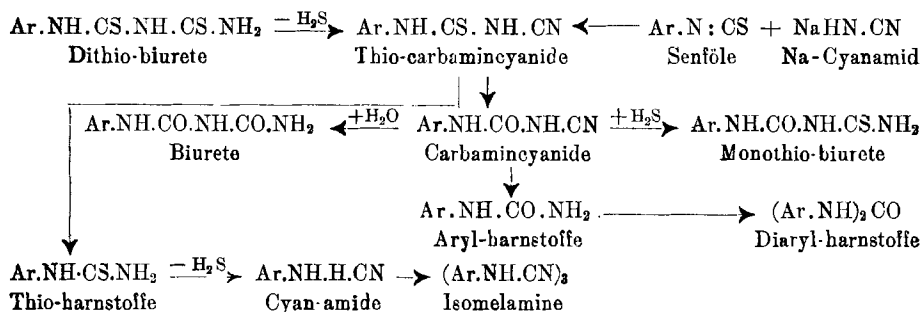
Damit entfällt für alle beobachteten Produkte die Notwendigkeit, Aryl-cyan-carbodiimid als hypothetisches Zwischenprodukt anzunehmen.

Nach dem eben Gesagten ist bei der Entschwefelung der Aryl-dithiobiurete das Aryl-carbamincyanid das Hauptprodukt, während die anderen beiden Produkte ihre Existenz nur einer nebensächlichen Verseifungsreaktion verdanken. Es gelingt, durch sparsame Verwendung von Alkali die Nebenreaktionen fast vollständig zu unterdrücken, und so fast ausschließlich Aryl-carbamincyanide zu bekommen.

<sup>1)</sup> B. 18, 3220 [1885].

Da die Dithio-biurete<sup>1)</sup> durch Kondensation von Persulfocyan-säure mit primären oder sekundären Aminen leicht darstellbar sind, werden somit auch die Aryl-carbamincyanide zu sehr leicht zugänglichen Produkten, was bisher nicht der Fall war, da sie von Böeseken<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Alkali auf die *a, b*-Furo-diazole gewonnen wurden, letztere aber müssen durch eine komplizierte Umsetzung aus den Glyoximperoxyden über die Aryl-anilidoglyoxime und Pseudo-*a, a\_1*-furodiazole erhalten werden.

Die oben beschriebenen Reaktionen werden durch das folgende Schema veranschaulicht:



### Beschreibung der Versuche.

Natriumsalz des Phenyl- $\psi$ -thiocarbamincyanids.

20 g Natrium-cyanamid werden pulverisiert und in 25 ccm Wasser unter Kühlung gelöst. In die kalte Lösung werden 25 g frisch destilliertes Phenylsenföl eingetragen und langsam unter lebhaftem Umschwenken 20 ccm absol. Alkohol dazugegeben. Dabei erhitzt sich das Reaktionsgemisch stark und muß durch Eintauchen des Gefäßes in Eiswasser gekühlt werden. Nach kurzer Zeit erstarrt alles zu einem Krystallbrei. Man erhitzt nun noch  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade, läßt erkalten und saugt überschüssiges Senföl und Alkohol scharf ab. Man wäscht mit wenig absol. Alkohol, nachher mit Äther aus.

Das Natriumsalz krystallisiert in Blättchen, die in der Kälte, in Wasser leicht, in organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind.

0.1074 g Sbst.: 0.0373 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_3\text{SNa}$ . Ber. Na 11.50. Gef. Na 11.25.

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 38, 368.

<sup>2)</sup> R. 16, 297; 29, 275.

Phenyl-thiocarbamincyanid,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CN$ .

Säuert man das erhaltene Natriumsalz vorsichtig, unter unbedingter Vermeidung eines Überschusses an Säure, mit Essigsäure an, so fällt die freie Verbindung als voluminöser weißer Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und eventuell über das Natriumsalz nochmals gereinigt wird.

Aus höher siedenden organischen Lösungsmitteln, auch aus Äthylalkohol, läßt sich das Phenyl-thiocarbamincyanid nicht umkrystallisieren, beim Ansäuern der Natriumverbindung mit Mineralsäure spaltet sich sofort das Phenylsenföhl ab. Die Substanz zersetzt sich unter Verfärbung schon bei  $90^\circ$  und schmilzt dann unscharf bei etwa  $105^\circ$ .

Mit Silber-, Kupfer- oder Quecksilbersalz-Lösungen bilden sich meist weiße oder grünliche Schwermetallverbindungen.

0.0977 g Sbst.: 0.1280 g  $BaSO_4$ .

$C_8H_7N_3S$ . Ber. S 18.1. Gef. S 17.9.

*N*-Phenyl-*S*-benzyl- $\psi$ -thiocarbamincyanid,  
 $C_6H_5 \cdot N : C(S \cdot C_7H_7) \cdot NH \cdot CN$ , aus Phenyl-thiocarbamin-  
 cyanid.

10 g des Natriumsalzes des Phenyl-thiocarbamincyanids werden in wenig Wasser gelöst und mit 6 g Benzylchlorid versetzt. Hierauf gibt man soviel Alkohol zu, daß alles in Lösung geht, und erhitzt am Rückflußkühler mit kleiner Flamme bis zum Beginn der Reaktion. Nach Beendigung der freiwilligen Reaktion erwärmt man noch kurze Zeit zum gelinden Sieden. Die noch heiße Mischung versetzt man mit soviel Wasser, daß das überschüssige Benzylchlorid noch eben in Lösung bleibt, und kühlt dann stark ab. Hierbei krystallisiert der größte Teil des Phenylbenzyl- $\psi$ -thiocarbamincyanids aus, während das Kochsalz in Lösung bleibt. Krystalle aus Alkohol oder Benzol, Schmp.  $189-190^\circ$ . Identisch mit Phenylbenzyl- $\psi$ -thiocarbamincyanid.

0.0983 g Sbst.: 0.2425 g  $CO_2$ , 0.0461 g  $H_2O$ . — 0.1239 g Sbst.: 17.2 ccm N ( $18^\circ$ , 742 mm); 0.1265 g Sbst.: 0.1105 g  $BaSO_4$ .

$C_{15}H_{13}N_3S$ . Ber. C 67.4, H 4.9, N 15.7, S 12.0.

Gef. » 67.4, » 5.2, » 15.9, » 12.0.

Spaltung des Natriumsalzes  
 des Phenyl- $\psi$ -thiocarbamincyanids durch Behandeln  
 mit Äthylenchlorhydrin.

Versuch I. 10 g der Natriumverbindung werden in 20 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst und 8 g Äthylenchlorhydrin zugegeben.

Die Mischung wird am Rückflußkühler über kleiner Flamme erwärmt. Nach dem Anwärmen verläuft die Reaktion zumeist freiwillig lebhaft unter Sieden. Nach beendeter Reaktion erwärmt man noch kurze Zeit, versetzt heiß mit einem großen Überschuß starken Alkohols und filtriert von abgeschiedenem Kochsalz ab.

Die alkoholische Lösung wird auf dem Wasserbade bei etwa 50 mm Druck eingeeengt (der Alkohol abdestilliert), wobei sich, besonders nach dem Erkalten, ein weißer Stoff ausscheidet, der vom Alkohol durch Filtrieren getrennt und in Wasser gelöst wird. Mit verd. Salzsäure läßt sich dieser Stoff krystallin fällen, wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol bewirkt jedoch Zersetzung. Schmelzpunkt des so erhaltenen Phenyl-carbamincyanids 123—124°. Über seine Spezialdarstellung siehe später:

0.1128 g Sbst.: 0.2475 g CO<sub>2</sub>, 0.0497 g H<sub>2</sub>O. — 0.1211 g Sbst.: 28 ccm N (23°, 739 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 59.6, H 4.3, N 26.1.  
Gef. » 59.9, » 4.9, » 26.2.

Versuch II. 10 g der Natriumverbindung werden in 50 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst und eine Mischung von 10 g Äthylenchlorhydrin zugegeben und bis zum Eintritt der Reaktion erwärmt. Die wäßrige Lösung wird nach dem Erkalten mit Äther extrahiert. Der Äther hinterläßt ein dickflüssiges Öl, welches durch mehrstündiges Stehen im Vakuum über Schwefelsäure von anhaftendem Wasser befreit, dann mit wenig Chloroform versetzt wird, wobei es größtenteils in eine amorphe Substanz verwandelt wird. Schöne Krystalle aus verd. Methylalkohol, Schmp. 235°, identisch mit *symm.* Diphenyl-harnstoff.

0.1065 g Sbst.: 0.2879 g CO<sub>2</sub>, 0.0585 g H<sub>2</sub>O. — 0.1195 g Sbst.: 14.3 ccm N (19°, 739 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 73.6, H 5.7, N 13.2.  
Gef. » 73.7, » 6.1, » 13.4.

Versuch III. 10 g der Natriumverbindung werden in einem Überschuß von 20-proz. Natronlauge gelöst und mit 15 g Äthylenchlorhydrin zur Reaktion gebracht. Die wäßrige alkalische Lösung wird nach dem Erkalten wiederum mit Äther extrahiert, wobei der ätherischen Schicht diesmal keine Beachtung geschenkt wird. Die alkalisch-wäßrige Schicht wird vom Äther getrennt und mit verd. Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, dann mit Äther durchgeschüttelt. Nach Verdampfen des Äthers hinterbleibt eine kolophonium-artige Masse, die im Vakuum-Exsiccator nach längeren Stehen fest wird. Durch Extraktion mit wenig Chloroform kann man ölige Beimengungen entfernen und erhält so ein krystallines Pulver von Triphenyl-isomelamin aus wenig Alkohol.

0.0826 g Sbst.: 0.2155 g CO<sub>2</sub>, 0.0401 g H<sub>2</sub>O — 0.1211 g Sbst.: 25.1 ccm N (17°, 732 mm). — 0.0842 g Sbst.: 0.11° Depression in 22 g Naphthalin.

(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 71.2, H 5.1, N 23.7, Mol.-Gew. 354.  
Gef. > 71.2, > 5.4, > 23.5, > 348.

Versuch IV. 10 g der Natriumverbindung werden, wie unter II beschrieben, mit Äthylchlorhydrin zur Reaktion gebracht. Die wäßrig-alkalische Lösung wird wiederum mit Äther extrahiert und der Äther verdampft. Das hinterbliebene Öl wird mit Natronlauge und Benzylchlorid längere Zeit geschüttelt und das gebildete Benzoat abfiltriert.

Krystalle aus Alkohol, Schmp. 158°, identisch mit Benz-anilid.

0.1244 g Sbst.: 8.2 ccm N (16°, 718 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ON. Ber. N 7.10. Gef. N 7.35.

### Spaltung von Phenyl-dithiobiuret mit Äthylchlorhydrin.

Versuch I. 21 g Phenyl-dithiobiuret werden in einer Lösung von 24 g Ätznatron in 30 g Wasser gelöst. Die heiße Lösung wird auf dem Wasserbade durch den Rückflußkühler langsam mit 48 g Äthylchlorhydrin in kleinen Portionen versetzt. Die Mischung erwärmt sich dabei, und man wartet mit der Zugabe neuer Anteile Äthylchlorhydrins jeweils, bis das lebhaft Aufsieden nachgelassen hat. Auf keinen Fall dürfen unkondensierte Dämpfe aus dem Kühler entweichen. Nach Zugabe des ganzen Chlorhydrins wird auf lebhaft siedendem Wasserbade ½ Stde. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man vom abgeschiedenen Kochsalz und schüttelt mehrmals mit Äther aus.

Die vereinigten ätherischen Extraktionen liefern nach dem Verdampfen des Äthers ein dickflüssiges Öl aus dem, oft erst nach längerem Stehen, Diphenyl-harnstoff, Schmp. 235°, auskrystalliert.

0.1351 g Sbst.: 16.2 ccm N (15°, 722 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. N 13.2. Gef. N 13.5.

Versuch II. Phenyl-dithiobiuret und Äthylchlorhydrin werden wie in Versuch I vereinigt und das alkalische Reaktionsprodukt ausgeäthert. Der vom Äther getrennte, wäßrig-alkalische Anteil wird mit verd. Salzsäure angesäuert und mehrmals mit Äther extrahiert. Der Äther hinterläßt eine honigartige Masse die im Vakuum erstarrt und mit wenig Chloroform gereinigt wird. Krystalle aus Alkohol, welche trotz des etwas zu niedrigen Schmp. 169—179°, identisch mit Triphenyl-isomelamin ist.



0.1036 g Sbst.: 21.4 ccm N (16°, 741 mm).  
 (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>)<sub>8</sub>. Ber. N 23.7. Gef. N 23.8.

Phenyl-carbamincyanid aus Phenyl-dithiobiuret.

20 g Phenyl-dithiobiuret werden mit 20 g Alkohol auf einem schwach siedenden Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Zu der schwach siedenden Lösung gibt man 32 g Äthylenchlorhydrin und tropft hierauf in langsamem Tempo eine Lösung von 22 g Ätzkali in 20 ccm Wasser durch den Kühler zu.

Das Gelingen der Reaktion hängt hierbei sehr von der Zugabe des Alkalis ab; diese muß so geregelt werden, daß das Reaktionsgemisch auch ohne äußere Wärmezufuhr immer im gelinden Sieden bleibt. Dies wird dadurch erreicht, daß man den Kolben mit dem Reaktionsgemisch auf dem angeheizten Wasserbade stehen läßt, die Flamme aber fortnimmt und durchschnittlich einen Tropfen pro Sekunde zufließen läßt.

Die Reaktionsmischung färbt sich anfänglich durch ausgeschiedenes Thiodiglykol dunkelrot, später unter starker Ausscheidung von Kaliumchlorid hellbraun. Ist alles Alkali zugegeben, so erhält man noch 15—20 Min. im Sieden, dann kühlt man mit Eiswasser schnell ab. Man saugt nach dem Erkalten vom Chlorkalium ab und verdünnt mit dem gleichen Volumen Eiswasser, schüttelt mit Tierkohle und filtriert abermals. Die vollständig klare, schwach gelb gefärbte Lösung wird dann unter Eiskühlung mit verd. Salzsäure bis zur eben sauren Reaktion versetzt. Das Phenyl-carbamincyanid fällt dann oft erst nach längerem Stehen und Kratzen mit einem Glasstabe krystallinisch aus. Die Reinigung erfolgt am besten durch nochmaliges Lösen in 5-proz. Natronlauge und Fällen mit Salzsäure, unter jeglichem Wärmeausschluß. Nach gutem Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum-Exsiccator filzige Krystalle, Schmp. 124°.

0.1175 g Sbst.: 27.8 ccm N (21°, 731 mm).  
 C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. N 26.10. Gef. N 26.15.

*asymm.* Phenyl-biuret<sup>1)</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.CO.NH.CO.NH<sub>2</sub>,  
 aus Phenyl-carbamincyanid.

5 g des Phenyl-carbamincyanids werden mit 20 ccm Wasser versetzt, dem einige Tropfen verd. Schwefelsäure beigemischt sind und durch Einleiten von Wasserdampf erhitzt. Nach kurzer Zeit tritt Lösung ein und bald darauf schon in der Hitze eine krystallinische Ausscheidung, die sich beim Abkühlen vermehrt. Krystalle aus verd. Alkohol, Schmp. 167°; sie zeigen keine Biuretreaktion.

<sup>1)</sup> Schiff, A. 352, 73.

0.1730 g Sbst.: 0.3390 g CO<sub>2</sub>, 0.0827 g H<sub>2</sub>O. — 0.1181 g Sbst.: 24.6 ccm N (23°, 746 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 53.6, H 5.0, N 23.5.

Gef. » 53.5, » 5.3, » 23.58.

*p*-Tolyl-carbaminecyanid, CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH.CO.NH.C:N.

10 g *p*-Tolyl-dithiobiuret in 20 ccm Alkohol werden mit 12 g Äthylenchlorhydrin versetzt. Zu der siedenden Lösung läßt man eine Lösung von 10 g Ätznatron in 10 ccm Wasser zutropfen. Nach dem Erkalten saugt man vom Kaliumchlorid ab, versetzt mit Wasser, reinigt mit Tierkohle und fällt mit verd. Salzsäure. Krystalle aus verd. Alkohol, Schmp. 142°.

0.1038 g Sbst.: 22.2 ccm N (23°, 745 mm)

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. N 21.0. Gef. N 21.18.

*p*-Tolyl-biuret, CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH.CO.NH.CO.NH<sub>2</sub>.

2 g *p*-Tolyl-carbaminecyanid werden in 10 ccm verd. Schwefelsäure 45 Min. in ein lebhaft siedendes Wasserbad getaucht. Beim Erkalten scheidet sich das Biuret aus. Krystalle aus verd. Alkohol, Schmp. 199 bis 200° unter Zersetzung; zeigt keine Biuretreaktion.

0.1057 g Sbst.: 20.6 ccm N (25°, 744 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 21.70. Gef. N 21.85.

*p*-Phenetyl-carbaminecyanid, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH.CO.NH.C:N.

Aus 25 g *p*-Phenetyl-dithiobiuret, 32 g Äthylenchlorhydrin und 16 g Ätzkali in 20 g Wasser. Das *p*-Phenetyl-carbaminecyanid wird am besten durch Lösen in 5-proz. Natronlauge und Fällen mit verd. Salzsäure gereinigt, beim Umkrystallisieren aus Alkohol tritt leicht Zersetzung ein. Schmp. 131°.

0.1080 g Sbst.: 19.5 ccm N (19°, 742 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 20.5. Gef. N 20.6.

*o*-Anisyl-carbaminecyanid, CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH.CO.NH.C:N.

Aus 20 g *o*-Anisyl-dithiobiuret, 20 g Alkohol, 28 g Äthylenchlorhydrin und 12 g Ätzkali in 10 ccm Wasser. Das *o*-Anisyl-carbaminecyanid zersetzt sich bei 115°.

0.1002 g Sbst.: 19.0 ccm N (16°, 742 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 22.0. Gef. N 21.9.

Äthyl-phenyl-carbaminecyanid, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)N.CO.NH.C:N.

Aus 20 g Äthyl-phenyl-dithiobiuret, 20 ccm Alkohol, 28 g Äthylenchlorhydrin und 15 g Ätzkali in 15 ccm Wasser. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird erst durch Absaugen vom Chlorkalium getrennt, dann ausgeschiedenes Äthyl-anilin im Scheidetrichter, unter Umständen unter Zuhilfenahme von etwas Äther, von der wäßrig-alkalischen Lösung getrennt.

Weiß große Krystallblättchen beim Absäuern der alkalischen Lösung; Schmp. 142°.

0.1015 g Sbst.: 19.6 ccm N (15°, 735 mm). — 0.0940 g Sbst.: 18.35 ccm N (14°, 735 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. N 22.2. Gef. N 22.13, 22.40.