

# Verhalten von Nitrosomonoarylharnstoffen gegen primäre Amine und Phenole

von

J. Haager.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der  
k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Oktober 1911.)

Während aliphatische und aliphatisch-aromatische Nitrosomonoarylharnstoffe bereits seit langem bekannt sind,<sup>1</sup> wurden aromatisch substituierte Nitrosomonoarylharnstoffe erst später dargestellt<sup>2</sup> und in ihren wichtigsten, zumeist physikalischen Eigenschaften beschrieben.

Von dem chemischen Verhalten der Nitrosomonoarylharnstoffe war nur ihre große Zersetzlichkeit, die zu phenolartigen Körpern führt, bekannt; außerdem sind auch vergebliche Versuche, durch Reduktion der NO-Gruppe zu Hydrazinmolekülen  $H_2N-N(CONH_2)Ar$  zu gelangen, ausgeführt worden.

Später beobachteten Hantzsch und Wechsler<sup>3</sup> die Bildung von Syndiazotat aus Nitrosodiphenylmolekül durch wässriges Alkali. Bei der Darstellung von Phenylisocyanat<sup>4</sup> aus Phenylmolekül durch Einwirkung von salpetriger Säure wurde von R. Doht und J. Haager das Verhalten von Nitrosodiphenylmolekül gegen Säure und Alkali beschrieben.

Der interessante Verlauf dieser Prozesse gab mir Veranlassung, noch andere Reaktionen mit aromatischen Nitrosomonoarylharnstoffen auszuführen. Vor allem wurde eine Kondensation

<sup>1</sup> Ann. Chem., 199, 280.

<sup>2</sup> J. pr. Chemie, 59, 281.

<sup>3</sup> Ann. Chem., 325, 244.

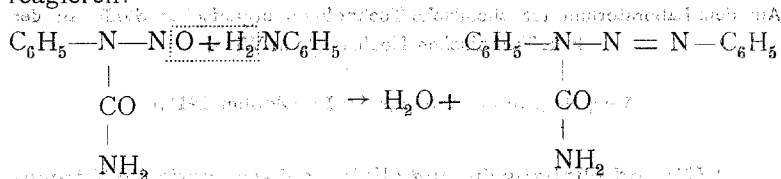
<sup>4</sup> Monatshefte für Chemie, 24, 844.

mit Anilin versucht, um dadurch Carbaminsäuresubstitutionsprodukte der Diazoamidokörper zu erhalten.

## I. Nitrosoarylharnstoffe und primäre Amine.

### 1. Nitrosophenylharnstoff und Anilin.

Vor allem wurde eine Kondensation mit Anilin versucht, um dadurch Carbaminsäurederivate der Diazoamidokörper zu erhalten. Nitrosophenylharnstoff sollte nach folgender Gleichung reagieren:



Mengt man Nitrosophenylharnstoff mit Anilin (25 g mit 25 cm<sup>3</sup>) und erwärmt rasch auf zirka 100°, so tritt Lösung ein und es beginnt bei dieser Temperatur unter starkem Schäumen eine lebhaftere Reaktion, die ohne weiteres Erwärmen in einigen Minuten zu Ende geht. Es entweicht bei der angegebenen Temperatur wenig NH<sub>3</sub>, dessen Menge aber stark steigt, wenn man nach Eintritt der Reaktion noch weiter erwärmt. Hat man nicht zu viel Anilin genommen, so erstarrt das Ganze beim Erkalten krystallinisch. Nicht zweckmäßig ist es, den Überschuß an Anilin durch Salzsäure zu entfernen, da sich beim Ansäuern ein roter Farbstoff bildet, der den Krystallblättchen innig anhaftet und selbst durch wiederholtes Umkrystallisieren nicht vollständig wieder entfernt werden kann. Leicht gelingt die Aufarbeitung dagegen, wenn man Äther zusetzt, wodurch auch die Krystallbildung befördert wird, falls zu viel Anilin sie verhindert hat. Überschuß von Äther ist zu vermeiden, weil die ausgeschiedenen Krystalle sich darin sonst lösen. War der angewandte Nitrosoharnstoff ganz trocken, so kann man zur Trennung von Anilin auch Benzol benützen. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol ist der gewonnene Körper leicht rein zu erhalten; er schmilzt bei 147° und gibt für Phenylharnstoff stimmende Analysenwerte:

- I. 0·2012 g Substanz gaben 0·4547 g CO<sub>2</sub> und 0·1079 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1560 g Substanz gaben bei 15° C. und 752 mm 27·8 cm<sup>3</sup> N.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O
C .....	61·63	—	61·77
H .....	5·96	—	5·88
N .....	—	20·67	20·59

Von anderen Reaktionsprodukten wurde nichts isoliert, da der Prozeß in dieser Art ziemlich kompliziert verläuft, was bei der Lebhaftigkeit der Reaktion begreiflich erscheint. Der Gang der Reaktion wurde daher bei dieser Versuchsanordnung nicht näher verfolgt.

## 2. Nitrosophenylharnstoff und *p*-Toluidin.

Erwärmt man das Gemisch von Nitrosophenylharnstoff und *p*-Toluidin, so läßt sich aus den Reaktionsprodukten in der angegebenen Weise *p*-Tolylharnstoff isolieren. Die Analyse des aus kochendem Wasser krystallisierten Produktes vom Schmelzpunkt 181 bis 182° ergab nachstehende Werte:

0·1529 g Substanz gaben 0·3582 g CO<sub>2</sub> und 0·0929 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ON <sub>2</sub>
C .....	63·90	64·00
H .....	6·75	6·67

## 3. Nitrosophenylharnstoff und *m*-Xylidin.

Nimmt man als Base *m*-Xylidin und erwärmt dieses mit Nitrosophenylharnstoff, so erhält man *m*-Xylidylharnstoff, der, aus kochendem absoluten Alkohol umkrystallisiert, einen Schmelzpunkt von 206° zeigt. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgenden Wert:

0·2300 g Substanz gaben bei 16° und 752 mm 19·7 cm<sup>3</sup> N.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ON <sub>2</sub>
N .....	9·87	9·76

Bezüglich der Erklärung dieser Tatsachen sei auf das Folgende verwiesen, wo der Gang der Reaktion leicht genauer verfolgt werden konnte.

Da, wie erwähnt, eine direkte Einwirkung der Komponenten eine zu lebhafte Reaktion zur Folge hat, daher zu weiteren Prozessen Veranlassung gibt, z. B. Farbstoffbildung, und auch eine Kondensation im Sinne der eingangs aufgestellten Gleichung in dieser Art nicht erzielt werden konnte, so wurde versucht, dieselbe in Lösung herbeizuführen.

#### 4. Nitrosophenylharnstoff und Anilin.

Unter Einhaltung geeigneter Bedingungen erhält man tatsächlich Diazoamidokörper, indessen keine Carbaminsäurederivate, sondern z. B. aus Nitrosophenylharnstoff und Anilin unter Abspaltung von Carbaminsäure Diazoamidobenzol.

Als geeignetestes Lösungsmittel erwies sich Methylalkohol. Gut getrockneter Nitrosophenylharnstoff (15 g) wurde in mit 70 cm<sup>3</sup> Holzgeist versetztes Anilin (18 g) in dem Maße eingetragen, als Lösung eintrat; dann wurde filtriert und über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

Das Ganze zeigt sich hierauf von prächtigen zitronengelben Krystallen durchsetzt, die zumeist, ohne umkrystallisiert zu werden, bereits einen konstanten Schmelzpunkt von 98° geben. Das beim Absaugen erhaltene Filtrat trübt sich beim Versetzen mit wenig Wasser und gibt eine flockige Ausscheidung, die bei einigem Stehen krystallinisches Gefüge annimmt. Diese Krystalle zeigen einen höheren Schmelzpunkt, sie sind nicht mehr homogen. Durch Aufnehmen mit Ligroin, worin der gelbe Bestandteil leicht löslich ist, während der ungefärbte ungelöst zurückbleibt, kann man die beiden Körper leicht voneinander trennen.

Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol ist der gelbe Körper leicht rein zu erhalten und schmilzt bei der eben angegebenen Temperatur von 98°. Die Analyse ergab für Diazoamidobenzol stimmende Werte:

- I. 0·1983 g Substanz gaben 0·5308 g CO<sub>2</sub> und 0·1008 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1502 g Substanz gaben bei 14° und 752 mm 27·6 cm<sup>3</sup> N.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub>
	I	II	
C .....	73·00	—	73·09
H .....	5·65	—	5·58
N .....	—	21·37	21·32

Durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure wurde daraus Phenol und Anilin erhalten und in bekannter Weise die Umlagerung in das isomere *p*-Amidoazobenzol vorgenommen, dessen Chlorhydrat bei der Elementaranalyse nachstehende Zusammensetzung zeigte:

0·2012 g Substanz gaben 0·4555 g CO<sub>2</sub> und 0·0938 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> Cl
	I	II	
C .....	61·74	—	61·80
H .....	5·18	—	5·15

Aus der Wasserfällung erhält man beim Extrahieren mit Ligroin neben dem löslichen Diazoamidobenzol noch einen Rückstand, der Phenylharnstoff ist (Schmelzpunkt 147°).

Die Analyse ergab:

- I. 0·1926 g Substanz gaben 0·4352 g CO<sub>2</sub> und 0·1031 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1474 g Substanz gaben bei 18° und 749 mm 26·5 cm<sup>3</sup> N.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ON <sub>2</sub>
	I	II	
C .....	61·63	—	61·76
H .....	5·95	—	5·88
N .....	—	20·48	20·59

Sein Acetylprodukt wurde nach Walther und Wlodka<sup>1</sup> durch Behandlung des Phenylharnstoffes in Pyridinlösung mit Acetylchlorid dargestellt. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, schmolz der Acetylphenylharnstoff bei 184° und gab bei der N-Bestimmung folgendes Resultat:

0·1727 g Substanz gaben bei 14° und 744 mm 23·7 cm<sup>3</sup> N.

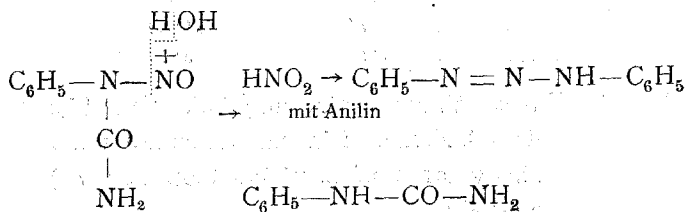
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_2N_2$
N .....	15·81	15·73

Die Einwirkung von Nitrosophenylharnstoff auf Anilin führte in diesem Falle zur Bildung von Diazoamidobenzol und Phenylharnstoff, aber auch zu keinem Carbaminsäurederivat des Diazoamidobenzols, wie es nach der bereits erwähnten Gleichung zu erwarten gewesen wäre.

Um die Entstehung der genannten Körper aus dem Nitrosoprodukt und dem primären Amin zu erklären, kann man annehmen, daß der Nitrosophenylharnstoff hydrolytisch in Phenylharnstoff und HNO<sub>2</sub> zerfällt, die durch Einwirkung auf Anilin die Bildung von Diazoamidobenzol verursacht.

Gleichung I.

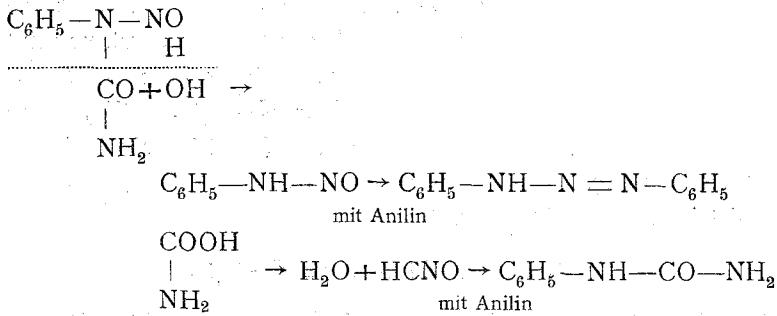


Durch Wasseraufnahme kann aber der Zerfall auch anders eintreten; es ergibt sich dadurch eine zweite Möglichkeit zur Erklärung des Prozesses. Nitrosophenylharnstoff kann durch Aufnahme eines Moleküls Wasser primär auch in Diazobenzol und Carbaminsäure zerfallen; während jenes mit Anilin Diazoamidobenzol gäbe, würde die Carbaminsäure durch Austritt

<sup>1</sup> J. pr. Chemie (2), 59, 272.

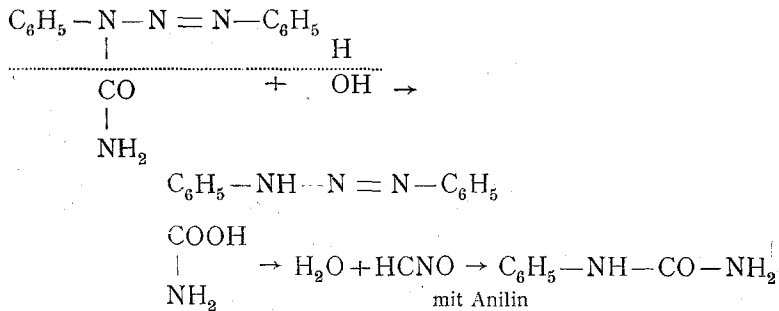
von H<sub>2</sub>O Cyansäure liefern, die in ihrer Einwirkung auf Anilin zum Phenylharnstoff führen könnte.

Gleichung II.



Völlig gleich mit diesem Erklärungsversuch ist der, wenn man intermediär die Bildung von Carbaminsäurediazoamidobenzol annimmt, aus dem durch Hydrolyse einerseits Diazoamidobenzol, andererseits Carbaminsäure, respektive Cyansäure und Phenylharnstoff resultieren würde.

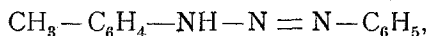
Gleichung III.



Da sich die beiden letzten Fälle nur durch die Reihenfolge der intermolekular verlaufenden Reaktion unterscheiden, so kann man naturgemäß keine Auswahl zwischen diesen zweien treffen.

Um so leichter gelingt es aber, zu beurteilen, ob die Reaktion unter Abspaltung von salpetriger Säure oder von Carbaminsäure verläuft, man braucht anstatt Anilin nur Toluidin oder anstatt Phenylharnstoff Tolyharnstoff nach obigen Gleichungen zur Kondensation zu bringen.

Findet diese im Sinne der ersten Gleichung statt, so muß Phenylharnstoff und Diazoamidotoluol ( $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ ), respektive Tolyharnstoff und Diazoamidobenzol ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ ) entstehen. Tritt die Reaktion aber ein, wie sie der Fall II oder III illustriert, so muß sich eine gemischte Diazoamidoverbindung, nämlich Diazoamidobenzoltoluol ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ ) und Tolyharnstoff aus Nitrosophenylharnstoff und Toluidin bilden, aus Nitrosotolyharnstoff und Anilin natürlich Phenylharnstoff und Diazoamidotoluolbenzol



das sich aber von dem oben möglichen gemischten Diazoamidokörper nicht unterscheidet, da beide desmotrop sind.

### 5. Nitrosophenylharnstoff und *p*-Toluidin.

Läßt man diese Körper im Verhältnis, wie es die Gleichungen erfordern (1 Molekül Nitrosoprodukt auf 2 Moleküle Amin), in methylalkoholischer Lösung einwirken, so bilden sich hellgelbe Krystalle von Diazoamidobenzoltoluol, die manchmal etwas Tolyharnstoff einschließen, durch Umkrystallisieren aus Ligroin aber leicht davon befreit werden können. Das gebildete Diazoamidobenzoltoluol zeigt zumeist bereits ohne Umkrystallisieren einen konstanten Schmelzpunkt von 85°. Die Analyse des aus Ligroin und Methylalkohol krystallisierten Produktes ergab nachstehende Werte:

- I. 0·1899 *g* Substanz gaben 0·5145 *g* CO<sub>2</sub> und 0·1058 *g* H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1558 *g* Substanz gaben bei 15° und 748 *mm* 27·1 *cm*<sup>3</sup> N.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub>
	I	II	
C .....	73·90	—	73·93
H .....	6·19	—	6·16
N .....	—	20·06	19·91

Die nach der Kondensation vom Diazoamidokörper abgeseugte Mutterlauge scheidet beim Verdünnen mit Wasser



hauptsächlich *p*-Tolylharnstoff und nur mehr wenig Diazoamidobenzoltoluol ab. Nach dem Trennen der beiden Körper mit Ligroin und Umkrystallisieren des *p*-Tolylharnstoffes aus kochendem Wasser schmilzt dieser bei 181°; die Verbrennung lieferte folgende Zahlenwerte:•

- I. 0·2014 *g* Substanz gaben 0·4713 *g* CO<sub>2</sub> und 0·1213 *g* H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1602 *g* Substanz gaben bei 12° und 756 *mm* 25·4 *cm*<sup>3</sup> N.

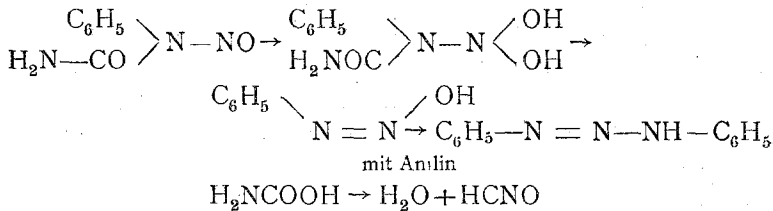
In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ON <sub>2</sub>
C .....	63·82	—	64·00
H .....	6·69	—	6·67
N .....	—	18·70	18·66

Der Versuch ergibt also, daß eine direkte Kondensation unter intermediärer Bildung von Carbaminsäure, wie sie durch die Gleichungen II oder III dargestellt ist, und keine Abspaltung der Nitrosogruppe stattfindet, was bei der lockeren Bindung derselben leicht hätte eintreten können. Die Nitrosogruppe tritt bei den mannigfaltigsten Reduktionsversuchen bekanntlich stets aus. Die Bildung von Diazoamidotoluol konnte dagegen nicht beobachtet werden. Selbst wenn man es findet, so würde dies noch nicht unbedingt für Abspaltung der Nitrosogruppe sprechen, da Diazoamidotoluol auch aus Diazoamidobenzol oder aus Diazoamidobenzoltoluol und Toluidin entstehen kann.<sup>1</sup>

Ein Bild von dem Verlauf der Reaktion ergibt sich auch (ich halte es für das beste), wenn man unter Berücksichtigung der beim obigen Versuch erhaltenen Endprodukte den Prozeß analog formuliert, wie Hantzsch<sup>2</sup> die Spaltung der Nitrososäureanilide durch Alkalien in Säuren und Diazotate darstellt.

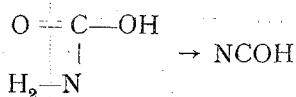
Gleichung IV.



<sup>1</sup> Berl. Ber., 25, 13.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 30, 626; Ann. Chem., 325, 330 u. a. a. O.

Darnach lagert sich zuerst an die NO-Gruppe Wasser an, wie Hantzsch die Addition von Alkalihydroxyd auf Grund der Parallele mit der Nitrogruppe annimmt, welche bei gewissen Polynitrokörpern tatsächlich beobachtet wurde. Das erhaltene Additionsprodukt zerfällt nach dem Prinzip, daß intramolekular reagierende Gruppen auch räumlich benachbart sind, in Syn-diazobenzol und Carbaminsäure. Bei dieser erfolgt nach derselben Regel Abspaltung von Wasser (aus den räumlich in Nachbarstellung befindlichen Gruppen entstanden) und Bildung von Cyansäure, welcher nach dieser Entstehung die normale Konstitution zukäme:



Fast wäre zwischen den Gleichungen II oder III und der Gleichung IV eine experimentell begründete Auswahl möglich; denn in den ersteren Fällen muß Diazoamidobenzoltoluol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---NH---N}=\text{N---C}_6\text{H}_4\text{---CH}_3$ , im letzteren aber Diazoamidotoluolbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---N}=\text{N---NH---C}_6\text{H}_4\text{---CH}_3$  entstehen. Wenn zwar die gemischten Diazoamidokörper nach H. Goldschmidt und J. Holm<sup>1</sup> die Imidogruppe an dem negativeren Radikal (hier am Toly!) gebunden haben, was für die Hantzsch'sche Darstellungsweise spräche, so zeigt aber Diazoamidobenzoltoluol andererseits auch Desmotropie, da es in hydroxyhaltigen Lösungsmitteln nach beiden Formeln zu reagieren vermag,<sup>2</sup> wodurch eine Entscheidung nicht möglich ist.

### 6. Nitroso-*p*-tolylharnstoff und Anilin.

Die Einwirkung dieser beiden Körper verläuft gerade so wie die vorgehend beschriebene Reaktion. Wird 1 Molekül Nitrosoprodukt mit 2 Molekülen Base in alkoholischer Lösung zusammengebracht, so erhält man Diazoamidobenzoltoluol und Phenylharnstoff.

<sup>1</sup> Berl. Ber., 21, 1021 und 2563 ff.

<sup>2</sup> V. Meyer und P. Jacobson, Lehrbuch, 2, I, 344.

### 7. Nitroso-*m*-tolylharnstoff und *m*-Toluidin

kondensieren ziemlich glatt in analoger Weise zu Diazoamido-*m*-toluol,<sup>1</sup> das, aus leicht siedendem Petroläther umkrystallisiert, unscharf bei 50° schmilzt.

Eine Verbrennung lieferte nachstehendes Resultat:

0·1638 g Substanz gaben 0·4482 g CO<sub>2</sub> und 0·0988 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub>
C .....	74·62	74·67
H .....	6·70	6·66

### II. Nitrosoarylharnstoffe und Phenole.

Wie aus dem Mechanismus der Reaktion von Nitrosoharnstoffen mit primären Basen zu erwarten ist, tritt auch mit Phenolen und deren Derivaten Kondensation ein unter Bildung von Oxyazoverbindungen.

#### 1. Nitrosophenylharnstoff und Phenol.

15 g Nitrosophenylharnstoff (1 Molekül), in 60 cm<sup>3</sup> Eiswasser suspendiert, wurden in eine Auflösung von 9·5 g Phenol (1 Molekül) in 60 cm<sup>3</sup> Wasser und 6 g NaOH (1½ Moleküle) unter Kühlung und Rühren einlaufen gelassen. Man erhält eine gelbrote Lösung, aus der beim Ansäuern Benzolazophenol in orangegelben Nadelchen ausfällt, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 152° schmelzen; die Analyse des Produktes ergab folgende Werte:

- I. 0·1732 g Substanz gaben 0·4614 g CO<sub>2</sub> und 0·0798 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1390 g Substanz gaben bei 18° und 748 mm 17·5 cm<sup>3</sup> N.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ON <sub>2</sub>
	I.	II.	
C .....	72·66	—	72·73
H .....	5·12	—	5·05
N .....	—	14·25	14·14

<sup>1</sup> J. pr. Chemie (2), 65, 444.

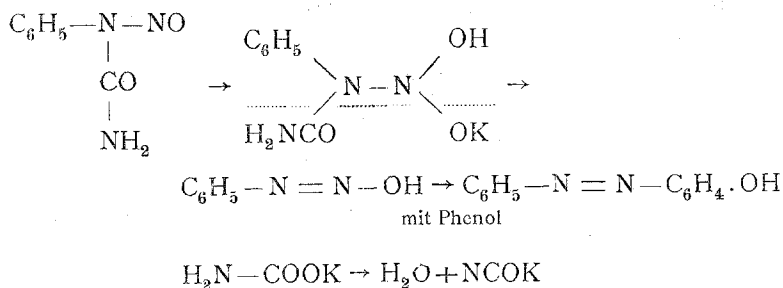
Beim Ansäuern des alkalischen Kondensationsproduktes tritt Gasentwicklung und deutlicher Geruch von Cyansäure auf, der von den wiederholten Darstellungen von Harnstoffen bekannt war. Um die Cyansäure auch auf chemischem Wege zu erkennen, wurden in die abgekühlte alkalische Lösung, in der die Farbstoffbildung bereits vor sich gegangen war, 13 g salzsaures Anilin (1 Molekül) eingetragen und mit Essigsäure angesäuert. Man beobachtet nun keine Gasentwicklung mehr, auch tritt der charakteristische Geruch der Cyansäure nicht mehr auf, da diese mit dem hinzugefügten Anilin Phenylharnstoff gebildet hat. Durch fraktionierte Krystallisation konnte der Phenylharnstoff vom Azokörper getrennt werden. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt er bei 147°; eine Stickstoffbestimmung ergab nachstehendes Resultat:

0.1716 g Substanz gaben bei 17° und 750 mm 31 cm<sup>3</sup> N.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ON <sub>2</sub>
N .....	20.69	20.59

Was die Veranschaulichung dieses Prozesses anbetrifft, so schließt sie sich an die Reaktion der Amine vollständig an. Es wird wieder nicht die Nitrosogruppe, sondern der Acidylrest abgespalten, der sich unter Bildung von Cyansäure und Wasser weiter verändert. Unter der Annahme, daß sich an die Nitrosogruppe Alkalihydroxyd anlagert, kann man dem Reaktionsverlauf folgendes Bild geben:



Es war um so erfreulicher, das Auftreten der freien Cyansäure bei dieser Reaktion beobachten zu können, da dadurch ein neuer Beweis auch für die seinerzeit von R. Doht und mir gegebene Erklärung zur Bildung von Phenylisocyanat<sup>1</sup> aus Nitrosophenylharnstoff gewonnen ist. Von Interesse ist ferner die Beziehung zwischen Carbaminsäure und Cyansäure, nach der man berechtigt wird, diese als Anhydrid der Carbaminsäure aufzufassen.

## 2. Nitrosophenylharnstoff und Resorcin.

Werden äquimolekulare Mengen dieser Körper in gleicher Weise wie bei der Reaktion mit Phenol zur Einwirkung gebracht, so erhält man eine dunkelrote Lösung, aus der beim Ansäuern Benzolazoresorcin mit roten Nadeln ausfällt; zugleich tritt Gasentwicklung ein und man beobachtet wieder den charakteristischen Geruch der Cyansäure. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt das erhaltene Benzolazoresorcin bei 161°; es hat bei einer Stickstoffbestimmung nachstehendes Resultat gegeben:

0.1641 g Substanz gaben bei 15° und 750 mm 18.7 cm<sup>3</sup> N.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
N .....	13.20	13.09

In gleicher Weise wurde die Reaktion unter anderem mit *o*- und *m*-Oxybenzoesäure und den beiden Naphtholen durchgeführt. Sie gelingt auch, wenn man statt des Nitrosophenylharnstoffes dessen Homologe nimmt.

## 3. *p*-Nitrosotolyharnstoff und Resorcin,

in äquimolekularen Mengen unter den erwähnten Versuchsbedingungen zur Einwirkung gebracht, geben *p*-Toluolazo-

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 24, 851.

resorcin vom Schmelzpunkt 183 bis 184° und cyansaures Alkali. Von dem aus verdünntem Alkohol krystallisierten Azo-Produkt wurde eine Verbrennung gemacht.

0·1826 g Substanz gaben 0·4577 g CO<sub>2</sub> und 0·0873 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
C .....	68·36	68·41
H .....	5·31	5·26

Statt Hydroxyde der Alkalien kann man mit demselben Erfolge auch deren Carbonate benützen, ebenso auch in alkoholischer Lösung arbeiten. Die erhaltenen Resultate zeigen, daß die Nitrosoarylharnstoffe in ihrem Verhalten zu primären Aminen und Phenolen vollständig dem von H. v. Pechmann<sup>1</sup> in dieser Hinsicht untersuchten Nitrosoacetanilid gleichen.

Zusammengefaßt ergibt sich aus vorliegender Arbeit:

Nitrosomonoarylharnstoffe kondensieren in alkoholischer Lösung mit primären aromatischen Basen zu Diazoamidokörpern, welche die aromatischen Kerne beider Komponenten enthalten, und zu Arylharnstoffen, welche die Kerne der Basen enthalten; daraus ergibt sich, daß die Nitrosoharnstoffe den Rest der Carbaminsäure CONH<sub>2</sub> abspalten und nicht die Nitrosogruppe. Ähnlich verläuft der Prozeß, wenn man das Gemisch der Komponenten erwärmt. Nitrosoarylharnstoffe reagieren ferner mit alkalischen oder auch mit alkoholischen Lösungen von Phenolen und deren Derivaten unter Bildung von Oxyazokörpern und cyansauren Alkalien, die durch Abspaltung von -CONH<sub>2</sub> aus den Nitrosoharnstoffen entstanden sind.

---

Herrn Prof. Dr. W. Suida, in dessen Laboratorium ich die Arbeit ausführte, sei auch an dieser Stelle für freundschaftliche Unterstützung mein Dank ausgesprochen.

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., 27, 651