

Über *p*-Methoxy- und 3, 4-Dimethoxyphenylurethane

Von

OTTO BRUNNER und ROLF WÖHRL

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Oktober 1933)

Gelegentlich unserer Untersuchungen über höhere aliphatische Alkohole waren wir vor die Aufgabe gestellt, diese in Verbindungen überzuführen, welche sich nicht nur durch leichte Darstellbarkeit und gutes Kristallisationsvermögen auszeichnen mußten, sondern welche gleichzeitig auch die Möglichkeit bieten sollten, Homologe auf Grund einer einfach auszuführenden Analyse leicht und rasch zu unterscheiden.

Da die beiden erstgenannten Eigenschaften sich in ganz besonders hohem Maße bei den Urethanen vorfinden, haben wir die Umsetzung der Alkohole zu diesen Verbindungen für unsere Untersuchungen herangezogen; um nun auch die letztgenannte Bedingung zu erfüllen, wählten wir hiezu jedoch solche Urethane, welche im Benzolkern eine oder mehrere Methoxygruppen besitzen, da ja die Methoxybestimmung einfach und leicht mit hinreichender Genauigkeit durchgeführt werden kann.

Für die Darstellung von Urethanen aus Alkoholen werden im allgemeinen das Phenylisocyanat und das α -Naphthylisocyanat verwendet. Da die Schmelzpunkte der so erhaltenen Verbindungen jedoch ziemlich tief liegen, empfehlen SHRINER und COX¹ die Verwendung von *p*-Nitro-phenylisocyanat, während MORGAN und PETTET² das *p*-Xenylisocyanat in Vorschlag bringen. Um auch bei ungesättigten Alkoholen zu höher schmelzenden Urethanen zu kommen, haben schließlich noch KAWAI und TAMURA³ das 4'-Jod-diphenyl-(4)-isocyanat verwendet.

Das für unsere Zwecke benötigte *p*-Methoxy-phenylisocyanat sowie das 3, 4-Dimethoxy-phenylisocyanat haben wir durch CURTIUSSCHEM Abbau aus den entsprechenden Säureaziden dargestellt.

¹ SHRINER und COX, Journ. Amer. Chem. Soc. 53, 1931, S. 1601.

² MORGAN und PETTET, Journ. Chem. Soc. London 1931, S. 1124.

³ KAWAI und TAMURA, Scient. papers inst. phys. chem. research Tokyo 13, 1930, S. 270.

Die zur Umsetzung verwendeten Alkohole waren sorgfältigst, zum Teil über kristallisierte Verbindungen gereinigt worden, worüber im experimentellen Teil genauer berichtet wird.

Die nachfolgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Schmelzpunkte der so erhaltenen Urethane.

Alkohol	<i>p</i> -Methoxyphenylurethan	3,4-Dimethoxyphenylurethan
Methyl-	90	81
Äthyl-	65	78·5
<i>n</i> -Propyl-	69	62
<i>i</i> -Propyl-	63	88
<i>n</i> -Butyl-	45	58
<i>i</i> -Butyl-	71	68
<i>n</i> -Amyl-	53	67
<i>n</i> -Hexyl-	60	67
<i>n</i> -Heptyl-	78	67·5
<i>n</i> -Oktyl-	77·5	67
<i>n</i> -Dezyl-	78	73
<i>n</i> -Dodezyl-	80	83
<i>n</i> -Tetradezyl-	83	79·5
<i>n</i> -Hexadecyl-	88·5	85
<i>n</i> -Oktadecyl-	92	87
<i>n</i> -Dokosyl-	98	92·5
<i>n</i> -Tetrakosyl-	102	96·5
Allyl-	41	68
Phenyl-	151	
Benzyl-	99·5	108
Cholesterin . unscharf	152	160

Den Vergleich der Schmelzpunkte der beiden Reihen mit denen der gewöhnlichen Phenylurethane gibt die folgende graphische Darstellung wieder, in der die Kurve der Phenylurethane nach den in der Literatur vorhandenen Angaben eingezeichnet wurde.

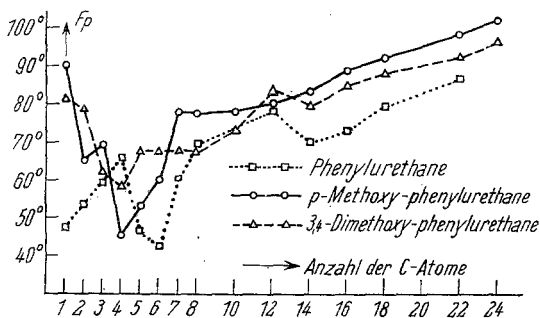


Fig. 1.

Experimenteller Teil.

p-Methoxyphenylisozyanat⁴.

20 g Anissäurehydrazid (dargestellt durch Erhitzen von Anissäuremethylester und Hydrazinhydrat)⁵ wurden in 400 cm³ *n*-Salzsäure gelöst und unter lebhaftem Rühren bei kräftiger Eiskühlung tropfenweise mit einer Lösung von 9 g Natriumnitrit in 60 cm³ Wasser versetzt. Hierbei schied sich das Azid als weißer Niederschlag ab; es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator zunächst über Ätzkali, am Schlusse über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Ausbeute betrug 16 g.

15 g Azid wurden in 80 cm³ absolutem Benzol gelöst und so lange unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß auf 60—80° erwärmt, bis keine Stickstoffentwicklung mehr zu bemerken war. Hierauf wurde die Hauptmenge des Lösungsmittels abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Das so erhaltene *p*-Methoxyphenylisozyanat ging unter 8 mm Druck bei 106° als wasserhelles Öl über. Ausbeute: 10 g, das ist 80% der Theorie.

p-Methoxyphenylurethane.

Die Darstellung der einzelnen Urethane erfolgte durch Umsetzen der entsprechenden Alkohole mit dem oben beschriebenen Isozyanat in benzolischer Lösung. Die gebildeten Urethane wurden zunächst aus Petroläther umkristallisiert, um den gleichzeitig gebildeten Di-(*p*-methoxyphenyl)-harnstoff, welcher in Petroläther unlöslich ist, zu entfernen. Die weitere Reinigung erfolgte durch vorsichtiges Umlösen aus Alkohol-Wasser, bei den höheren Gliedern aus reinem Alkohol; am Schluß wurde wieder mehrmals aus Petroläther umgelöst, wobei sich jedoch in den meisten Fällen der Schmelzpunkt nicht mehr änderte.

Methylurethan: Der zur Reaktion verwendete Methylalkohol war aus Oxalsäuredimethylester (Fp. 54°) durch Verseifen mit wässriger Lauge erhalten worden. Er wurde über geglühtem Kaliumkarbonat entwässert und schließlich über Kalziumspänen destilliert (Kp. 65°).

Das Urethan bildet feine weiße Nadeln und schmilzt bei 90°.

⁴ Diese Verbindung ist bereits von VITTENET (Bl. 3, 21, 1899, S. 956) durch Einwirkung von Phosgen auf *p*-Anisidin und von PIESCHEL (Liebig's Ann. 175, 1875, S. 312) aus Anisbenzhydroxamsäure erhalten worden.

⁵ Vgl. CURTIUS und MELSBACK, Journ. prakt. Chem. 2, 81, S. 548.

Analyse:

- 4·077 mg Substanz gaben 2·229 mg H₂O und 8·927 mg CO₂
 4·172 mg „ verbrauchten 8·055 cm³ Na₂S₂O₃-Lösung (0·03405 n).
 Ber. für C₉H₁₁O₃N: H 6·07, C 59·64, OCH₃ 34·27%.
 Gef.: H 6·12, C 59·72, OCH₃ 33·97%.

Äthylurethan: Der Äthylalkohol wurde aus Oxalsäurediäthylester (Kp. 183—183·5°) durch Verseifen rein dargestellt (Kp. 78°).

Das Urethan kristallisiert in weißen Nadeln und schmilzt bei 65°.

Analyse:

- 4·297, 4·670 mg Substanz gaben 2·656, 2·706 mg H₂O und 9·718, 10·544 mg CO₂
 3·237 mg Substanz verbrauchten 5·875 cm³ Na₂S₂O₃-Lösung (0·03385 n).
 Ber. für C₁₀H₁₃O₃N: H 6·72, C 61·52, OCH₃⁶ 31·81%.
 Gef.: H 6·92, 6·48, C 61·68, 61·58, OCH₃ 31·74%.

n-Propylurethan: Der verwendete Propylalkohol wurde über den Oxalsäuredipropylester (Kp. 219—220°) gereinigt.

Das Urethan schmolz bei 69° und kristallisierte in feinen Nadeln.

Analyse:

- 4·389, 4·254 mg Substanz gaben 2·771, 2·738 mg H₂O und 10·119, 9·837 mg CO₂
 4·508 mg Substanz verbrauchten 7·650 cm³ Na₂S₂O₃-Lösung (0·03385 n).
 Ber. für C₁₁H₁₅O₃N: H 7·22, C 63·12, OCH₃⁷ 29·67%.
 Gef.: H 7·07, 7·20, C 62·88, 63·07, OCH₃ 29·68%.

Isopropylurethan: Der Isopropylalkohol wurde aus *p*-Nitrobenzoesäure-isopropylester vom Fp. 111° gewonnen. (Siedepunkt des Alkohols 81°)

Das Urethan schmilzt bei 63° (Nadeln aus Petroläther).

Analyse:

- 4·307 mg Substanz gaben 2·758 mg H₂O und 9·947 mg CO₂
 3·276 mg „ verbrauchten 5·480 cm³ Na₂S₂O₃-Lösung (0·03405 n).
 Ber. für C₁₁H₁₅O₃N: H 7·22, C 63·12, OCH₃⁷ 29·67%.
 Gef.: H 7·17, C 62·99, OCH₃ 29·44%.

n-Butylurethan: Der Butylalkohol wurde über den Gallussäurebutylester (Fp. 143—144°) gereinigt. (Kp. des Alkohols 117°)

Das Urethan bildet weiße Nadeln und schmilzt bei 45°.

Analyse:

- 3·613 mg Substanz gaben 2·474 mg H₂O und 8·525 mg CO₂.
 Ber. für C₁₂H₁₇O₃N: H 7·68, C 64·53%.
 Gef.: H 7·66, C 64·35%.

Isobutylurethan: Der käufliche Isobutylalkohol wurde mehrmals fraktioniert und der bei 106·5—107° übergehende Anteil mit *p*-Nitrobenzoylchlorid in gewohnter Weise in den *p*-Nitrobenzoesäure-isobutylester übergeführt. Dieser bildete weiße Blättchen vom Fp. 69° (aus verdünntem Alkohol); bei der Destillation im Vakuum (10 mm) ging er bei 100° über.

Das Urethan schmilzt bei 71° (weiße Nadeln).

⁶ OC₂H₅ als OCH₃ berechnet.

⁷ OC₃H₇ als OCH₃ berechnet.

Analyse:

- 4·383, 4·217 mg Substanz gaben 3·089, 2·947 mg H₂O und 10·341, 9·964 mg CO₂.
 Ber. für C₁₂H₁₇O₃N: H 7·68, C 64·53%.
 Gef.: H 7·89, 7·82, C 64·35, 64·44%.

n-Amylurethan: Zur Verwendung gelangte *n*-Amylalkohol (Kahlbaum).

Das Urethan bildete weiße Nadeln, welche bei 53° schmolzen.

Analyse:

- 4·236, 3·845 mg Substanz gaben 3·028, 2·753 mg H₂O und 10·226, 9·289 mg CO₂.
 Ber. für C₁₃H₁₉O₃N: H 8·08, C 65·78%.
 Gef.: H 8·00, 8·01, C 65·84, 65·89%.

n-Hexylurethan: Das Ausgangsmaterial bildete *n*-Hexylalkohol (Kahlbaum).

Das Urethan schmolz bei 60°.

Analyse:

- 4·057, 4·080 mg Substanz gaben 3·153, 3·073 mg H₂O und 9·913, 10·018 mg CO₂.
 Ber. für C₁₄H₂₁O₃N: H 8·43, C 66·89%.
 Gef.: H 8·70, 8·43, C 66·64, 66·97%.

n-Heptylurethan: Verwendet wurde *n*-Heptylalkohol (Kahlbaum).

Das Urethan kristallisierte in weißen Nadeln und zeigte den Schmelzpunkt 78°.

Analyse:

- 3·855 mg Substanz gaben 3·111 mg H₂O und 9·594 mg CO₂.
 Ber. für C₁₅H₂₃O₃N: H 8·74, C 67·89%.
 Gef.: H 9·03, C 67·88%.

n-Oktylurethan: Käuflicher *n*-Oktylalkohol (Kahlbaum) wurde über Ca destilliert.

Das Urethan schmolz bei 77·5°.

Analyse:

- 3·816 mg Substanz gaben 3·099 mg H₂O und 9·650 mg CO₂.
 Ber. für C₁₆H₂₅O₃N: H 9·03, C 68·77%.
 Gef.: H 9·09, C 68·97%.

n-Dezylurethan: Der *n*-Dezylalkohol wurde durch Reduktion von Kaprinsäureäthylester dargestellt und im Vakuum destilliert.

Das Urethan schmolz bei 78°.

Analyse:

- 3·882 mg Substanz gaben 3·325 mg H₂O und 10·022 mg CO₂.
 Ber. für C₁₈H₂₉O₃N: H 9·51, C 70·30%.
 Gef.: H 9·59, C 70·41%.

n-Dodezylurethan: Die Darstellung des Dodezylalkohols erfolgte aus Laurinsäureäthylester. Der Alkohol wurde im Vakuum bei einer Badtemperatur von 125—145° destilliert und schmolz bei 24°.

Das Urethan zeigte den Schmelzpunkt 80°.

Analyse:

- 3·779 mg Substanz gaben 3·404 mg H₂O und 9·890 mg CO₂
 4·605 mg „ „ verbrauchten 2·500 cm³ Na₂S₂O₃-Lösung (0·03385 n).
 Ber. für C₂₀H₃₃O₃N: H 9·92, C 71·59, OCH₃ 9·25%.
 Gef.: H 10·08, C 71·38, OCH₃ 9·50%.

n-Tetradecylurethan: Der verwendete Tetradecylalkohol wurde aus Myristinsäureäthylester durch Reduktion erhalten.

Das Urethan schmolz bei 83°.

Analyse:

- 4·144 mg Substanz gaben 3·871 mg H₂O und 11·021 mg CO₂
 4·498 mg „ „ verbrauchten 2·220 cm³ Na₂S₂O₃-Lösung (0·03405 n).
 Ber. für C₂₂H₃₇O₃N: H 10·27, C 72·67, OCH₃ 8·53%.
 Gef.: H 10·45, C 72·53, OCH₃ 8·68%.

n-Hexadecylurethan: Der *n*-Hexadecylalkohol wurde aus Palmitinsäureäthylester dargestellt.

Das Urethan schmolz bei 88·5° und bildete feine weiße Nadeln.

Analyse:

- 3·997 mg Substanz gaben 3·688 mg H₂O und 10·776 mg CO₂
 6·164 mg „ „ verbrauchten 2·810 cm³ Na₂S₂O₃-Lösung (0·03405 n).
 Ber. für C₂₄H₄₁O₃N: H 10·56, C 73·60, OCH₃ 7·93%.
 Gef.: H 10·33, C 73·53, OCH₃ 8·04%.

n-Oktadecylurethan: Stearinsäure (Kahlbaum) wurde in den Äthylester übergeführt und dieser zum Alkohol reduziert.

Das Urethan (weiße Nadeln) schmolz bei 92°.

Analyse:

- 4·369 mg Substanz gaben 4·238 mg H₂O und 11·894 mg CO₂
 4·757 mg „ „ verbrauchten 2·035 cm³ Na₂S₂O₃-Lösung (0·03405 n).
 Ber. für C₂₆H₄₅O₃N: H 10·82, C 74·40, OCH₃ 7·40%.
 Gef.: H 10·86, C 74·25, OCH₃ 7·53%.

Dokosylurethan: Erukasäureäthylester wurde nach BLEYBERG und ULRICH reduziert und der erhaltene Eruylalkohol katalytisch hydriert. Nach der Destillation im Hochvakuum wurde aus Alkohol umgelöst (Fp. des Dokosanol 70°).

Das Urethan schmilzt bei 98° und kristallisiert in feinen Nadeln.

Analyse:

- 3·650 mg Substanz gaben 3·687 mg H₂O und 10·108 mg CO₂
 4·134 mg „ „ verbrauchten 1·605 cm³ Na₂S₂O₃-Lösung (0·03405 n).
 Ber. für C₃₀H₅₃O₃N: H 11·24, C 75·72, OCH₃ 6·53%.
 Gef.: H 11·30, C 75·53, OCH₃ 6·83%.

Tetrakosylurethan: Der Tetrakosylalkohol wurde aus Dokosylalkohol nach dem Malonesterverfahren dargestellt. Der Alkohol schmolz bei 77°.

Das Urethan schmolz bei 102° und bildete feine weiße Nadeln.

Analyse:

- 3·954 mg Substanz gaben 4·041 mg H₂O und 11·047 mg CO₂
 4·770 mg „ „ verbrauchten 1·695 cm³ Na₂S₂O₃-Lösung (0·03405 n).
 Ber. für C₃₂H₃₇O₃N: H 11·41, C 76·27, OCH₃ 6·16%.
 Gef.: H 11·44, C 76·20, OCH₃ 6·25%.

Allylurethan: Das Urethan schmolz bei 41°.

Analyse:

- 3·791 mg Substanz gaben 2·110 mg H₂O und 8·866 mg CO₂.
 Ber. für C₁₄H₁₃O₃N: H 6·28, C 63·77%.
 Gef.: H 6·23, C 63·78%.

Phenylurethan: Der Schmelzpunkt des Urethans lag bei 151°.

Analyse:

- 3·074 mg Substanz gaben 1·540 mg H₂O und 7·797 mg CO₂
 3·918 mg „ „ verbrauchten 2·850 cm³ Na₂S₂O₃-Lösung (0·03405 n).
 Ber. für C₁₄H₁₃O₃N: H 5·39, C 69·10, OCH₂ 12·76%.
 Gef.: H 5·61, C 69·18, OCH₃ 12·79%.

Benzylurethan: Das Urethan zeigte den Schmelzpunkt 99·5°.

Analyse:

- 3·691, 3·928 mg Substanz gaben 1·983, 2·149 mg H₂O und 9·432, 10·041 mg CO₂
 5·977 mg Substanz verbrauchten 4·165 cm³ Na₂S₂O₃-Lösung (0·03385 n).
 Ber. für C₁₅H₁₅ON: H 5·88, C 70·00, OCH₃ 12·06%.
 Gef.: H 6·01, 6·12, C 69·69, 69·72, OCH₃ 12·19%.

Cholesterylurethan: Trotz wiederholtem Umlösen schmolz das Urethan nur sehr unscharf bei 152°.

Analyse:

- 3·720 mg Substanz gaben 3·340 mg H₂O und 10·710 mg CO₂
 3·560 mg „ „ verbrauchten 1·235 cm³ Na₂S₂O₃-Lösung (0·03385 n).
 Ber. für C₃₅H₅₃O₃N: H 9·98, C 78·45, OCH₃ 5·79%.
 Gef.: H 10·05, C 78·52, OCH₃ 6·07%.

Di-(p-methoxyphenyl)-harnstoff: Durch Umsetzen des Isozyanats mit Wasser. Glitzernde Nadeln (aus verd. Alkohol), welche bei 237° schmolzen (Literatur: 234°).

Analyse:

- 4·286, 4·337 mg Substanz gaben 2·391, 2·411 mg H₂O und 10·442, 10·548 mg CO₂
 3·088 mg Substanz verbrauchten 4·050 cm³ Na₂S₂O₃-Lösung (0·03385 n).
 Ber. für C₁₅H₁₆O₃N₂: H 7·46, C 66·14, OCH₃ 22·80%.
 Gef.: H 6·24, 6·22, C 66·45, 66·33, OCH₃ 22·94%.

3, 4 - Dimethoxy - phenylisozyanat.

15 g Veratrumsäuremethylester wurden mit 7 g Hydrazinhydrat durch 6 Stunden am Wasserbad erhitzt. Sodann wurde der

gebildete feste Kuchen abgesaugt und mit wenig eiskaltem Methylalkohol nachgewaschen. Das Hydrazid wurde aus Wasser umkristallisiert und schmolz bei 145°. Die Ausbeute betrug 14 g, das ist 93% der Theorie.

14 g Hydrazid wurden in 650 cm³ *n*-Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit einer Lösung von 5 g Natriumnitrit in 31 cm³ Wasser versetzt. Das hierbei abgeschiedene Azid wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute: 11 g.

11 g Azid wurden in 60 cm³ absolutem Benzol gelöst und durch Erwärmen auf 60—80° der Stickstoff abgespalten. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel im Vakuum vertrieben und das Isozyanat überdestilliert. Es ging als wasserhelles Öl unter 16 mm Druck bei 142—143° über. Ausbeute: Quantitativ.

3,4-Dimethoxyphenylurethane.

Die Darstellung der einzelnen Urethane erfolgte in gleicher Weise wie bei den *p*-Methoxyphenylurethanen. Es erübrigt sich daher, an dieser Stelle näher darauf einzugehen.

Methylurethan: Weiße Nadeln vom Fp. 81°.

Anal y se :

4·204, 3·611 mg Substanz gaben 2·248, 2·038 mg H₂O und 8·716, 7·503 mg CO₂
 3·608 mg „ „ verbrauchten 9·120 cm³ Na₂S₂O₃-Lösung (0·03385 *n*).
 Ber. für C₁₀H₁₃O₄N: H 6·21, C 56·84, OCH₃ 44·08%.
 Gef.: H 5·98, 6·32, C 56·54, 56·67, OCH₃ 44·21%.

Athylurethan: Das Urethan kristallisiert in feinen Nadeln und schmilzt bei 78·5°.

Anal y se :

3·596 mg Substanz gaben 2·188 mg H₂O und 7·720 mg CO₂.
 Ber. für C₁₁H₁₅O₄N: H 6·72, C 58·63%.
 Gef.: H 6·81, C 58·55%.

n-Propylurethan: Der Schmelzpunkt des Urethans lag bei 62°.

Anal y se :

3·978 mg Substanz gaben 2·527 mg H₂O und 8·781 mg CO₂
 2·875 mg „ „ verbrauchten 6·415 cm³ Na₂S₂O₃-Lösung (0·03385 *n*).
 Ber. für C₁₂H₁₇O₄N: H 7·17, C 60·22, OCH₃ 38·91%.^s
 Gef.: H 7·11, C 60·20, OCH₃ 39·02%.

^s OC₃H₇ als OCH₃ berechnet.

Isopropylurethan: Feine Nadeln vom Fp. 88°.

Anal y se :

- 3·814 mg Substanz gaben 2·413 mg H₂O und 8·396 mg CO₂
 3·915 mg „ „ verbrauchten 8·700 cm³ Na₂S₂O₃-Lösung (0·03385 n).
 Ber. für C₁₂H₁₇O₄N: H 7·17, C 60·22, OCH₃ 38·91%.⁸
 Gef.: H 7·08, C 60·04, OCH₃ 38·86%.

n-Butylurethan: Die Substanz schmolz bei 58°.

Anal y se :

- 3·976 mg Substanz gaben 2·714 mg H₂O und 8·926 mg CO₂.
 Ber. für C₁₃H₁₉O₄N: H 7·57, C 61·62%.
 Gef.: H 7·64, C 61·23%.

Isobutylurethan: Der Schmelzpunkt lag bei 68°.

Anal y se :

- 3·734 mg Substanz gaben 2·516 mg H₂O und 8·422 mg CO₂.
 Ber. für C₁₃H₁₉O₄N: H 7·57, C 61·62%.
 Gef. H 7·54, C 61·51%.

n-Amylurethan: Das Urethan schmolz bei 67·5°.

Anal y se :

- 4·093 mg Substanz gaben 3·030 mg H₂O und 9·484 mg CO₂.
 Ber. für C₁₄H₂₁O₄N: H 7·92, C 62·88%.
 Gef.: H 8·28, C 63·19%.

n-Hexylurethan: Der Schmelzpunkt war 67°.

Anal y se :

- 3·824 mg Substanz gaben 2·813 mg H₂O und 8·993 mg CO₂.
 Ber. für C₁₅H₂₃O₄N: H 8·24, C 64·01%.
 Gef.: H 8·23, C 64·14%.

n-Heptylurethan: Es schmolz bei 67·5°.

Anal y se :

- 4·108 mg Substanz gaben 3·061 mg H₂O und 9·733 mg CO₂.
 Ber. für C₁₆H₂₅O₄N: H 8·54, C 65·13%.
 Gef.: H 8·34, C 64·62%.

n-Oktylurethan: Die Substanz schmolz bei 67°.

Anal y se :

- 3·886 mg Substanz gaben 3·082 mg H₂O und 9·423 mg CO₂.
 Ber. für C₁₇H₂₇O₄N: H 8·81, C 65·97%.
 Gef.: H 8·88, C 66·13%.

n-Dezylurethan: Der Schmelzpunkt lag bei 73°.

Anal y se :

- 4·153 mg Substanz gaben 3·498 mg H₂O und 10·343 mg CO₂.
 Ber. für C₁₈H₃₁O₄N: H 9·27, C 67·60%.
 Gef.: H 9·43, C 67·92%.

n-Dodezylurethan: Die Substanz zeigte den Schmelzpunkt 83°.

A n a l y s e :

3·506 mg Substanz gaben 3·014 mg H₂O und 8·897 mg CO₂
 3·999 mg „ „ verbrauchten 3·900 cm³ Na₂S₂O₃-Lösung (0·03385 *n*).
 Ber. für C₂₁H₃₅O₄N: H 9·66, C 68·99, O 16·99%.
 Gef.: H 9·62, C 69·21, O 17·06%.

n-Tetradecylurethan: Es schmolz bei 79·5°.

A n a l y s e :

3·781 mg Substanz gaben 3·335 mg H₂O und 9·730 mg CO₂
 5·798 mg „ „ verbrauchten 5·150 cm³ Na₂S₂O₃-Lösung (0·03385 *n*).
 Ber. für C₂₃H₃₉O₄N: H 10·00, C 70·18, OCH₃ 15·82%.
 Gef.: H 9·87, C 70·18, OCH₃ 15·54%.

n-Hexadecylurethan: Die feinen weißen Nadeln schmolzen bei 85°.

A n a l y s e :

3·704 mg Substanz gaben 3·450 mg H₂O und 9·638 mg CO₂
 3·902 mg „ „ verbrauchten 3·320 cm³ Na₂S₂O₃-Lösung (0·03385 *n*).
 Ber. für C₂₅H₄₃O₄N: H 10·29, C 71·20, OCH₃ 14·73%.
 Gef.: H 10·42, C 70·97, OCH₃ 14·88%.

n-Oktadecylurethan: Der Schmelzpunkt lag bei 87°.

A n a l y s e :

3·986 mg Substanz gaben 3·809 mg H₂O und 10·572 mg CO₂
 5·671 mg „ „ verbrauchten 4·445 cm³ Na₂S₂O₃-Lösung (0·03385 *n*).
 Ber. für C₂₇H₄₇O₄N: H 10·54, C 72·10, OCH₃ 13·81%.
 Gef.: H 10·69, C 72·33, OCH₃ 13·71%.

n-Dokosylurethan: Die Substanz, welche in feinen Nadeln kristallisierte, schmolz bei 92·5°.

A n a l y s e :

3·515 mg Substanz gaben 3·484 mg H₂O und 9·504 mg CO₂
 6·428 mg „ „ verbrauchten 4·445 cm³ Na₂S₂O₃-Lösung (0·03385 *n*).
 Ber. für C₃₁H₅₅O₄N: H 10·97, C 73·60, OCH₃ 12·28%.
 Gef.: H 11·09, C 73·74%.

n-Tetrakosylurethan: Feine Nadeln, welche bei 96·5° schmolzen.

A n a l y s e :

3·828 mg Substanz gaben 3·814 mg H₂O und 10·389 mg CO₂
 6·190 mg „ „ verbrauchten 4·080 cm³ Na₂S₂O₃-Lösung (0·03385 *n*).
 Ber. für C₃₃H₅₉O₄N: H 11·15, C 74·22, OCH₃ 11·63%.
 Gef.: H 11·15, C 74·02, OCH₃ 11·53%.

Allylurethan: Der Schmelzpunkt lag bei 68°.

A n a l y s e :

3·523 mg Substanz gaben 2·022 mg H₂O und 7·834 mg CO₂.
 Ber. für C₁₂H₁₅O₄N: H 6·38, C 60·73%.
 Gef.: H 6·42, C 60·65%.

Phenylurethan: Es schmolz bei 163°.

A n a l y s e :

3·993 mg Substanz gaben 2·018 mg H₂O und 9·604 mg CO₂.

Ber. für C₁₅H₁₅O₄N: H 5·54, C 65·91%.

Gef.: H 5·66, C 65·60%.

Cholesterylurethan: Feine weiße Kristalle, welche scharf bei 160° schmolzen.

A n a l y s e :

3·779 mg Substanz gaben 3·258 mg H₂O und 10·563 mg CO₂.

3·948 mg „ „ verbrauchten 2·525 cm³ Na₂S₂O₃-Lösung (0·03385 n).

Ber. für C₃₆H₅₅O₄N: H 9·80, C 76·39, OCH₃ 10·97%.

Gef.: H 9·65, C 76·23, OCH₃ 11·19%.

Di-(3, 4-dimethoxyphenyl)-harnstoff: Aus dem Isozyanat mit Wasser: feine Nadeln vom Fp. 215°.

A n a l y s e :

3·774 mg Substanz gaben 2·068 mg H₂O und 8·454 mg CO₂.

Ber. für C₁₇H₂₀O₅N₂: H 6·07, C 61·42%.

Gef.: H 6·13, C 61·09%.