

### Zur Chemie des Chlorisocyanates 3. Mitt.:

#### 1,3-Dichloruretindion, ein neues Dimeres von Chlorisocyanat

Von

**W. Gottardi und D. Henn**

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Universität Innsbruck

Mit 2 Abbildungen

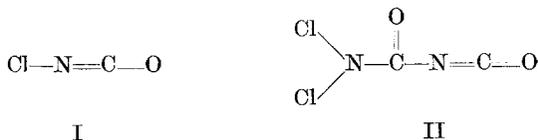
(Eingegangen am 20. September 1969)

Es werden die Eigenschaften und Reaktionen von 1,3-Dichloruretindion, einem neuen Dimeren des Chlorisocyanats, beschrieben. Durch thermische Isomerisierung entsteht der bereits bekannte N,N-Dichlor-N'-carbonylharnstoff. Die IR-Spektren beider Verbindungen werden mitgeteilt.

*Chemistry of Chloro-isocyanate, III: 1,3-Dichloruretindione, A New Chloroisocyanate Dimer*

The properties and reactions of 1,3-dichloro-uretindione, a new dimer of chloro-isocyanate, are described. Its thermic isomerization gives the known N,N-dichloro-N'-carbonyl-urea. The IR-spectra of both compounds are published.

In der ersten Mitteilung<sup>1</sup> wurde bereits berichtet, daß flüssiges und gasförmiges Chlorisocyanat (I) in Abwesenheit von Katalysatoren sehr leicht ein kristallines Dimeres bildet, das mit dem bereits bekannten N,N-Dichlor-N'-carbonylharnstoff (II, gelbes Öl, Schmp. — 50° C)<sup>2</sup> nicht identisch ist.



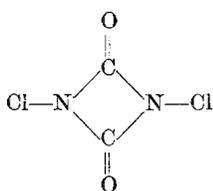
Über die Struktur und die Eigenschaften dieses neuen Dimeren wird in der vorliegenden Mitteilung berichtet.

<sup>1</sup> W. Gottardi und D. Henn, 1. Mitt.: Mh. Chem. **100**, 1860 (1969).

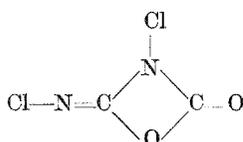
<sup>2</sup> L. Birckenbach und M. Linhard, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 2528 (1930).

## Struktur

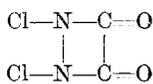
Auf Grund seines oxydierenden Verhaltens (45,5% positives Chlor) kommen für die neue Substanz nur jene Strukturen in Frage, die das Chlor an den Stickstoff gebunden haben. Es sind dies die Strukturen III—VII:



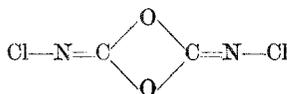
III



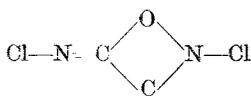
IV



V



VI



O

VII

Die Zuordnung des neuen Dimeren zu einer dieser Strukturen gelang auf Grund chemischer Umsetzungen und des IR-Spektrums. Da als Endprodukte der Reaktionen mit überschüssigem Alkohol, Ammoniak und sek. Aminen Allophansäureester, Biuret bzw. 1,1-disubstituierte Biureterivate gefunden wurden, können die Strukturen V—VII ausgeschlossen werden. Da das IR-Spektrum im Bereich der C=N-Schwingung ( $1630\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ ) keine Absorption zeigt, ist auch die Struktur IV nicht zutreffend; dem neuen dimeren Chlorisocyanat kann nur die symmetrische Struktur III zugeordnet werden.

Entsprechend den Nomenklaturregeln der IUPAC<sup>3</sup> ist III entweder als 1,3-Dichlor-1,3-diazetidindion oder als 1,3-Dichlor-1,3-diaza-cyclobutandion zu bezeichnen.

Wir ziehen, in Anlehnung an den Ringindex<sup>4</sup>, die Bezeichnung 1,3-Diphenyldiazetidindion vor.

<sup>3</sup> IUPAC, Nomenclature of Organic Chemistry, Butterworths Scientific Publications, London 1958.

<sup>4</sup> A. M. Patteron, L. T. Capell und D. F. Walker, Ring Index, 2. Aufl., Ringsystem No. RRI 35; Amer. Chem. Society 1960.

Im Hinblick auf die äußerst charakteristische NCO-Gruppe erscheint für II die Bezeichnung N,N-Dichlor-carbamoylisocyanat als zweckmäßiger.

### Darstellung und Isolierung

Die einfachste Darstellungsweise von III beruht auf langsamem Anwärmen von flüssigem I auf Zimmertemperatur (ca. 3 Tage), wobei, wie bereits berichtet<sup>1</sup>, alles I abreagiert und sich in einen harten weißen Festkörper umwandelt, aus dem III durch Vakuumsublimation in ca. 50proz. Ausbeute als gut kristallisierende Substanz isoliert werden kann. Durch längeres Aufbewahren von flüssigem I bei  $-40^{\circ}\text{C}$  kann die Ausbeute an III auf 70% gesteigert werden. Allerdings benötigt ein vollständiges Abreagieren von I bei dieser Temperatur ca. 10 Tage.

Die Reinigung von III erfolgt ebenfalls durch Vakuumsublimation. Infolge seiner leichten Flüchtigkeit kann III bei sehr geringem Temperaturunterschied langsam sublimiert und so in zentimetergroßen Kristallen erhalten werden.

### Thermisches Verhalten

Beim Erhitzen von III im abgeschmolzenen Röhrchen (um Sublimation und Zersetzung durch Luftfeuchtigkeit zu verhindern) entsteht bei  $68^{\circ}\text{C}$  eine klare Schmelze, aus der sich jedoch sofort Kristalle ausscheiden, bis schließlich bei weiterem Erhitzen die ganze Schmelze erstarrt und sich erst oberhalb von  $200^{\circ}\text{C}$  zu zersetzen beginnt [Gl. (1c)].

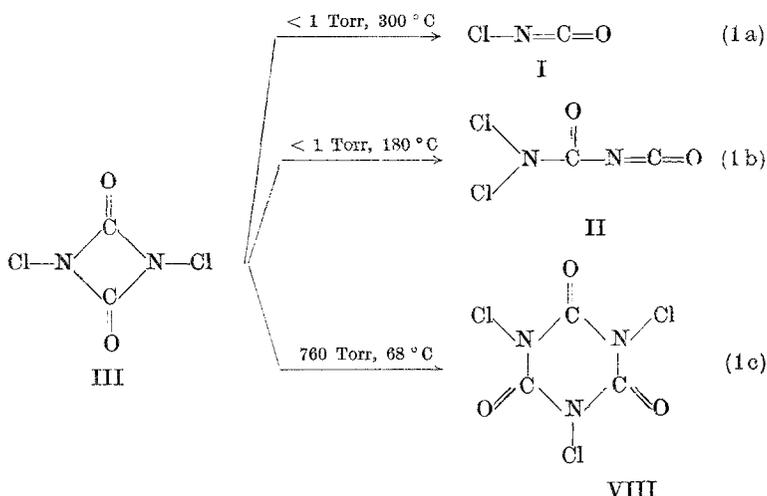
Das IR-Spektrum zeigt, daß es sich bei dem durch Erhitzen über den Schmelzpunkt entstandenen Produkt um reine Trichlorisocyanursäure (VIII) handelt.

Wird III in der für die Darstellung von  $\text{Cl}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$  verwendeten Apparatur<sup>5</sup> im Vakuum bei  $300^{\circ}\text{C}$  thermolysiert, so entsteht reines  $\text{Cl}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$  [Gl. (1a)]. Dieser Befund rechtfertigt die Bezeichnung von III als dimeres Chlorisocyanat.

Bei  $180^{\circ}\text{C}$  liefert die Vakuumthermolyse von III ein schwachgelbes Öl, das erst unterhalb von  $-50^{\circ}\text{C}$  erstarrt und auf Grund seiner Reaktionen und seines IR-Spektrums als II identifiziert wurde [Gl. (1b)].

Die Reaktion (1a) ist eine Depolymerisierung, die Reaktion (1b) hingegen eine Isomerisierung. Die Reaktion (1c) verläuft wahrscheinlich auch über die Isomerisierung zu II, welches allerdings unter diesen Bedingungen nicht stabil ist und sich in VIII umwandelt<sup>2</sup>. Die Isomerisierung von III [Gl. (1b)] kann zur präparativen Darstellung von II verwendet werden (siehe exper. Teil).

<sup>5</sup> E. Nachbaur und W. Gottardi, Mh. Chem. **97**, 115 (1966).



### IR-Spektren

Entsprechend der hohen Symmetrie zeigt II ein verhältnismäßig bandenarmes Spektrum (Abb. 1). Von den vier Hauptbanden bei 1819, 1200, 1000 und  $750 \text{ cm}^{-1}$  ist jene bei  $1819 \text{ cm}^{-1}$  der CO-Valenzschwingung zuzuordnen. Der ungewöhnlich hohe Wert von  $1819 \text{ cm}^{-1}$  steht in Einklang mit der bei stark gespannten Ringen beobachteten Erhöhung der Carbonylfrequenz<sup>6</sup>. Die Carbonylabsorption von dimerem Phenylisocyanat liegt, wie wir feststellten, bei  $1781 \text{ cm}^{-1}$  (die von dimerem Trifluormethansulfenylisocyanat bei  $1824 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>7</sup>.

Die Bande bei  $750 \text{ cm}^{-1}$  dürfte der N—Cl-Valenzschwingung zuzuordnen sein. Für Chlorisocyanat und Trichlorisocyanursäure wurden die entsprechenden Banden bei  $710^7$  bzw.  $800^8 \text{ cm}^{-1}$  gefunden.

Das Spektrum von II (Abb. 2), das hier zum erstenmal gezeigt wird, ist gekennzeichnet durch die charakteristische (as)-NCO-Schwingung bei  $2250 \text{ cm}^{-1}$ .

Von den anderen Banden sind jene bei  $1745$  und  $1403 \text{ cm}^{-1}$  den Schwingungen  $\nu\text{CO}$  und  $\nu(\text{s})\text{-NCO}$  zuzuordnen.

### Chemische Eigenschaften

1,3-Dichloruretindion (III) hat einen an Chloramin erinnernden stechenden Geruch und ist nur unter Feuchtigkeitsausschluß beständig.

<sup>6</sup> L. J. Bellamy, *Ultrarotspektrum und chemische Konstitution*, Steinkopff, Darmstadt 1966.

<sup>7</sup> A. J. Downs und A. Haas, *Spectrochim. Acta* **23 A**, 1031 (1967).

<sup>8</sup> R. C. Petterson, U. Grzeskowiak und L. H. Jules, *J. Org. Chem.* **25**, 1595 (1960).

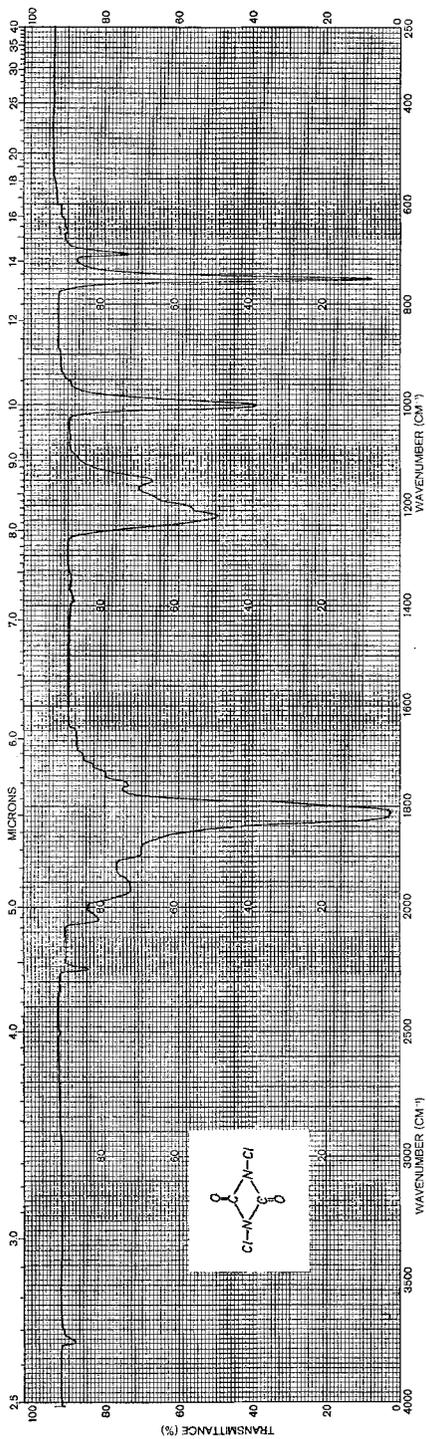


Abb. 1. IR-Spektrum von 1,3-Dichloruretidion (in CS<sub>2</sub>)



Abb. 2. IR-Spektrum von N,N-Dichlor-N'-carbonylharnstoff (in CCl<sub>4</sub>)

Durch Einwirkung von feuchter Luft oberflächlich angegriffenes III läßt sich durch einmalige Vakuumsublimation reinigen, da die festen Zersetzungsprodukte nicht flüchtig sind.

Die Löslichkeit in organischen aprotischen Lösungsmitteln ist gut, jedoch sind die Lösungen nicht stabil. Wie aus IR-spektroskopischen Untersuchungen ersichtlich ist, verändern sich Lösungen von III allmählich und es tritt eine teilweise Isomerisierung zu II ein. Die Geschwindigkeit und der Grad der Isomerisierung hängen dabei vom Lösungsmittel ab.

Am stabilsten sind Lösungen in  $\text{CCl}_4$ , die auch längere Zeit aufbewahrt werden können. Jedoch auch bei Verwendung von sorgfältigst gereinigtem  $\text{CCl}_4$  und frisch sublimiertem III zeigt die frisch bereitete Lösung bereits nach ca. 15 Min. bei  $2250\text{ cm}^{-1}$  eine schwache, II zuzuordnende Bande, deren Intensität langsam zunimmt. Nach längerem Stehen (1—2 Tage) bei Zimmertemperatur und Feuchtigkeitsausschluß verschwindet die Bande wieder.

Dieses Verhalten kann so gedeutet werden, daß durch irgendwelche bei der Manipulation der Lösungen nicht auszuschließende Verunreinigungen (Spuren von Feuchtigkeit usw.) die Isomerisierung katalysiert wird, das entstehende Isocyanat jedoch bei längerem Stehen durch Polymerisation verschwindet.

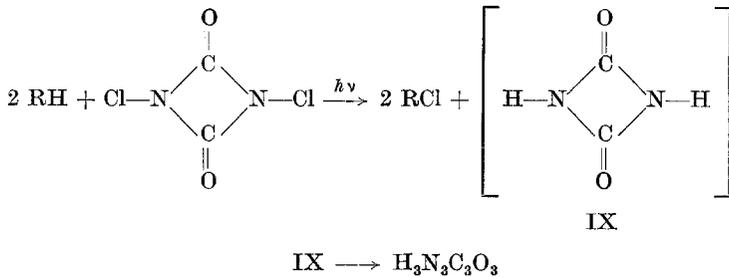
Die Veränderungen durch das Lösungsmittel erkennt man auch daran, daß das aus frisch bereiteten Lösungen durch Abpumpen des (absoluten) Lösungsmittels (bei Zimmertemp.) im Vakuum erhaltene Ausgangsprodukt meistens schmierige Konsistenz besitzt (z. B. Äther, Aceton).

Acetonitril ist als Lösungsmittel vollkommen ungeeignet, da sich darin aufgelöstes III nach dem Entfernen des Lösungsmittels als reine Trichlorisocyanursäure erwies.

Acetonitril katalysiert offensichtlich bei Zimmertemperatur dieselbe Reaktion, die auch beim Erhitzen von III über den Schmelzpunkt vor sich geht. Leider kann diese Reaktion infolge der Eigenabsorption des Lösungsmittels im Bereich der NCO-Schwingung IR-spektroskopisch nicht verfolgt werden, dürfte aber auch über die Isomerisierung zu II verlaufen.

Besonders zersetzlich sind Lösungen von III im direkten Sonnenlicht und bei UV-Bestrahlung. So beginnen sich z. B. Hexan-Lösungen bei UV-Bestrahlung bereits nach 1 Min. zu trüben, und es fällt ein weißes, staubfeines Pulver aus, das praktisch zur Gänze aus Cyanursäure besteht.

Obwohl nur das feste, in Hexan unlösliche Reaktionsprodukt untersucht wurde, kann die Reaktion als eine photokatalysierte Chlorierung von Hexan angesehen werden:

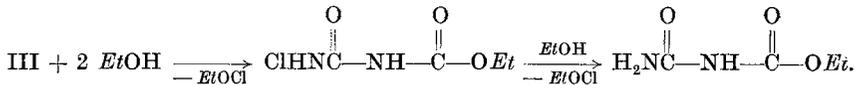


Die als Reduktionsprodukt von III anzunehmende hypothetische Dicyansäure (IX) wandelt sich dabei in Cyanursäure um.

Während Hexanlösungen, abgesehen von einer teilweisen Isomerisierung, im Dunkeln stabil sind, zersetzen sich Ätherlösungen, in denen III, wie aus IR-Aufnahmen zu erkennen ist, sehr stark isomerisiert ist, auch bei Lichtausschluß.

Nach fünftägigem Stehen im Dunkeln war ein schwach oxydierender Festkörper unbekannter Zusammensetzung ausgefallen und in der überstehenden Lösung weder II noch III nachzuweisen.

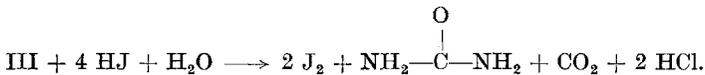
Bei der Reaktion mit Äthanol entsteht je nach den molaren Verhältnissen 4-Chlor-allophansäure-äthylester oder Allophansäure-äthylester:



Mit Wasser reagiert III verhältnismäßig langsam, wobei Gasentwicklung zu beobachten ist.

Als flüchtige Reaktionsprodukte konnten  $\text{CO}_2$  und  $\text{NCl}_3$  IR- bzw. UV-spektroskopisch nachgewiesen werden.

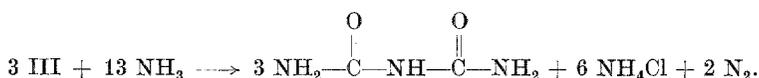
Den von *Birckenbach*<sup>2</sup> bei vorsichtiger Reaktion von II mit wenig Wasser erhaltenen N,N'-Dichlorharnstoff, der auch mit III zu erwarten wäre, konnten wir nicht isolieren. Hingegen lieferte die Reaktion mit angesäuerter KJ-Lösung Harnstoff in beinahe quantitativer Ausbeute:



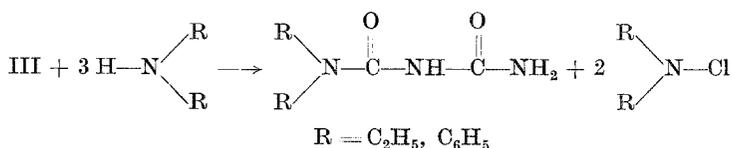
Die Umsetzung mit Ammoniak ergab bei Verwendung eines Lösungsmittels ( $\text{CCl}_4$  oder Hexan) kein einheitliches Reaktionsprodukt. Mit  $\text{NH}_3$  im Überschuß war das Reaktionsprodukt noch oxydierend und erwies sich nach Reduktion mit schwefeliger Säure als nicht einheitlich. Es gelang auch nicht, mit  $\text{NH}_3$  im Unterschluß reines Mono- oder Dichlorbiuret zu erhalten. Bei einem molaren Verhältnis von III :  $\text{NH}_3$  = 1 : 2, bei dem Monochlorbiuret zu erwarten war, hatte das Reaktions-

produkt im günstigsten Falle 21,4% aktives Chlor (Ber. f. Monochlorbiuret: Cl = 25,8%).

Einfaches Einwerfen von festem II in flüss.  $\text{NH}_3$  und Erhitzen der entstandenen klaren Lösung im Autoklaven auf ca.  $80^\circ\text{C}$  (ohne Erhitzen ist das Reaktionsprodukt noch oxydierend) ergab schließlich reines Biuret:



Mit sek. Aminen (im Überschuß) entstanden die entsprechenden 1,1-disubstituierten Biuretderivate:



### Diskussion

1,3-Dichloruretindion (III) ist in reiner, kristalliner Form, zum Unterschied vom isomeren N,N-Dichlor-N'-carbonylharnstoff (II), der nur bei  $-80^\circ\text{C}$  haltbar ist<sup>2</sup>, bei Zimmertemperatur stabil und kann ohne besondere Vorkehrungen in luftdicht verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden.

In Lösung jedoch erweist sich III als sehr unbeständig, wobei die teilweise Isomerisierung zu II (Äther,  $\text{CCl}_4$ ), die Umpolymerisierung zu Trichlorisocyanursäure (Acetonitril) und die bei UV-Bestrahlung auftretende chlorierende Wirkung auf Kohlenwasserstoffe (Hexan) die wichtigsten Reaktionen sind, die in aprotischen Lösungsmitteln beobachtet wurden.

Bei den Reaktionen mit protonaktiven Substanzen (Alkohol,  $\text{NH}_3$ ) wurden fast durchwegs dieselben Reaktionsprodukte gefunden, die auch bei der Umsetzung mit II zu erwarten sind und zum Teil auch von *Birkenbach* und *Linhard*<sup>2</sup> in ihrer grundlegenden Arbeit über II beschrieben sind. Die Reaktion von  $\text{NH}_3$  und sekundären Aminen mit II wurde von den genannten Autoren nicht erwähnt.

Die Gleichheit der Reaktionsprodukte erklärt sich dadurch, daß bei Umsetzungen mit protonaktiven Substanzen die Ringöffnung gegenüber der Substitution des Chlors durch Wasserstoff die weitaus bevorzugte Reaktion ist.

Aus diesem Grunde schlugen auch alle Versuche fehl, aus III Di-cyansäure zu erhalten, während Trichlorisocyanursäure ohne weiteres zu Cyanursäure reduziert werden kann.

Verglichen mit den arylsubstituierten Uretidindion-derivaten (Alkyl-derivate sind nicht bekannt) ist eine geringere thermische Stabilität festzustellen [III Schmp. (Zers.) 68° C; 1,3-Diphenyluretidindion Schmp. 168° C], die auch bei den Chlor- und Phenylderivaten der Iso-cyanursäure beobachtet wird [Trichlorisocyanursäure, Schmp. (Zers.) 200° C; Triphenylisocyanursäure, Schmp. 275° C].

### Experimenteller Teil

#### *Darstellung von 1,3-Dichloruretidindion (III)*

Aus 20 g Trichlorisocyanursäure wurden nach<sup>1</sup> 16,3 g reines CINCO (gewogen nach erfolgter Polymerisation) dargestellt und in einem Acetonkühlbad (— 95° C) so lange im Dunkeln stehengelassen, bis diese Zimmer-temp. erreicht hatte (ca. 3 Tage). Nach Abpumpen der leicht flüchtigen Reaktionsprodukte (CO<sub>2</sub> und ein Teil des entstandenen NCl<sub>3</sub>) wurde der untere Teil der Kühlfalle abgesprengt und durch Zerschlagen des Glases das äußerst harte Reaktionsprodukt isoliert, grob zerkleinert (Abzug) und im Vak. sublimiert (0,1 Torr, Badtemperatur 50° C, Kühlfinger mit Leitungswasser gekühlt, Dauer ca. 12 Stdn.). Ausb.: 10,9 g (54,5% d. Th., bez. auf Trichlorisocyanursäure). Schmp. (Zers.): 68° C.

C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (154,94). Ber. Cl 45,75. Gef. Cl 45,25 (jodometrisch).  
Molgew.: Gef. 154,88 (massenspektrometrisch).

#### *Warnung:*

1. Bei zu raschem Anwärmen von flüssigem CINCO (ohne Kühlbad) entsteht Überdruck, der ein Zerreißen der Kühlfalle zur Folge haben kann. Bei langsamem Anwärmen (Kühlfalle mit I in einem Dewargefäß mit Aceton—Schmelze) besteht jedoch keine Gefahr eines Überdruckes.

2. Die bei der Sublimation des (ansonsten völlig gefahrlos zu handhabenden) Reaktionsproduktes freierwerdende NCl<sub>3</sub>-Menge (ca. 2 g) wurde bei — 196° C auskondensiert und anschließend mittels Wasserstrahlpumpe entfernt. Wegen der Lichtempfindlichkeit wurde die Kühlfalle mit NCl<sub>3</sub> vor Licht geschützt.

#### *Reaktion mit Äthanol*

##### *a) Mit 2 Mol Äthanol*

Zu einer eisgekühlten Lösung von 1,39 g III (0,009 Mol) in 50 ml CCl<sub>4</sub> wurde eine eisgekühlte Lösung von 0,83 g (0,018 Mol) absol. Äthanol in 20 ml CCl<sub>4</sub> gegeben. Nach Stehen über Nacht bei 0° C wurde das Reaktionsprodukt (nadelförmige Kristalle) abgesaugt, mit wenig CCl<sub>4</sub> gewaschen und im Vak. getrocknet. Ausb. 0,96 g 4-Chlor-allophansäure-äthylester (69% d. Th.), Schmp. (aus CCl<sub>4</sub>) 148° C (Lit.<sup>2</sup> 148° C).

C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. Cl 21,29. Gef. Cl 21,28 (jodometrisch).

##### *b) Mit überschüssigem Äthanol*

0,47 g III (0,003 Mol) wurden mit etwa 50 ml absol. Äthanol versetzt und 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels wurde 30 Min. mit Wasser rückflußgeköcht und eingedampft.

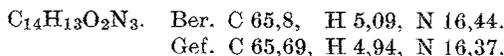
Der Rückstand (0,4 g, d. i. quantit. Ausb.) wurde durch Vergleich (IR-Spektrum und Schmp.) mit einem authent. Präparat als Allophansäure-äthylester identifiziert.

#### Reaktion mit $\text{NH}_3$

0,44 g III (0,0028 Mol) wurden zu 10 ml flüss. Ammoniak gegeben (starkes Schäumen) und die entstehende klare Lösung im Autoklaven 3 Stdn. auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Abkühlen und Entfernen des überschüssigen  $\text{NH}_3$  blieben 0,53 g (90% d. Th.) einer Mischung aus Biuret und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zurück. Nach 2maligem Umkristallisieren aus wenig Wasser lag reines Biuret vor, das durch Vergleich (IR-Spektrum und Schmp.) mit einem authent. Präparat identifiziert wurde.

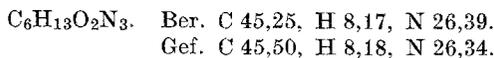
#### Reaktion mit Diphenylamin

Zu einer Lösung von 0,25 g III (0,00168 Mol) in 40 ml Hexan wurde eine Lösung von 1,08 g Diphenylamin (0,0064 Mol) in 70 ml Hexan unter Rühren zugetropft. Nach 12 Stdn. Rühren wurde das schwach oxydierende Reaktionsprodukt (graues Pulver) etwa 3 Stdn. mit angesäuerter KJ-Lösung gerührt, das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat reduziert, filtriert und getrocknet. Ausb. 0,206 g 1,1-Diphenylbiuret (50% d. Th.), Schmp. (aus Alkohol):  $187\text{--}188^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>9</sup>  $182\text{--}183^\circ\text{C}$ ).



#### Reaktion mit Diäthylamin

Zu einer Lösung von 0,52 g III (0,00335 Mol) in 60 ml Hexan wurde eine Lösung von 0,75 g (0,0103 Mol) Diäthylamin unter Rühren zugetropft. Nach 12 Stdn. Stehen im Eisschrank wurde abgesaugt, das schwach oxydierende Reaktionsprodukt in siedendem Alkohol gelöst (Reduktion), filtriert und im Vak. eingedampft. Ausb. 0,45 g 1,1-Diäthylbiuret (84% d. Th.), Schmp. (aus Toluol)  $143\text{--}144^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>10</sup>  $138\text{--}139^\circ\text{C}$ ).



#### Isomerisierung zu *N,N*-Dichlor-*N'*-Carbonylharnstoff

Durch ein Reaktionsrohr (3 cm Durchmesser), in dem eine etwa 20 cm lange, von außen (Röhrenofen) auf  $180^\circ\text{C}$  erhitzte Schicht von 10 g Glaswolle eingebracht war, wurden 0,5 g III, die sich auf Zimmertemp. befanden (ohne zusätzliches Erwärmen), im Vak. durchsublimiert und das entstehende II in einer auf  $-63^\circ\text{C}$  (Chloroformbad) gekühlten Falle als farbloses, bei Zimmertemp. schwach gelblich werdendes Öl auskondensiert.

II polymerisierte sich beim Stehen bei Zimmertemp. (24 Stdn.) zu Trichlorisocyanursäure<sup>2</sup> und gab mit überschüss. Alkohol Allophansäure-äthylester<sup>2</sup>.

IR-Spektrum: Siehe allgem. Teil.

<sup>9</sup> F. Kurzer und J. Roy Powell, J. Chem. Soc. **1955**, 1502.

<sup>10</sup> D. A. Dunnigan und W. J. Close, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3615 (1953).

*Reaktion mit angesäuerter KJ-Lösung*

Zu einer Lösung von 0,466 g II (0,003 Mol) in 10 ml  $\text{CCl}_4$  wurde unter Eiskühlung eine Lösung von 3 g KJ (p. a.) in 5 ml verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben. Nach Reduktion des ausgeschiedenen Jods mit Natriumsulfitlösung wurde die org. Phase abgetrennt und die wäßr. (gelblich gefärbte) Phase in einem Meßkolben auf 50 ml aufgefüllt. Mit 10 ml dieser Lösung wurde der Harnstoff gravimetrisch (nach Lit.<sup>11</sup>) bestimmt; Ausb. 176,8 mg Harnstoff (98% d. Th.).

---

<sup>11</sup> H. Bauer und H. Moll, Die organische Analyse, 4. Aufl., S. 447, Leipzig 1960.