

30 cm laugen durchsichtigen Chrom-Nickelband-Ofens an Stelle des Heraeus-Platin-Ofens auf 650–700° erhitzt wurde; von der Luftkühlung sahen wir dabei in Betracht des ohnedies geringen Rohrquerschnittes ab, zur Einführung von Titan benutzten wir ein 20 cm langes Porzellanschiffchen. Natürlich waren die Ausbeuten wegen der tieferen Temperatur und des kleineren Reaktionsraumes geringer, betrogen aber immerhin 5–8 g, qualitativ waren die Ergebnisse von den früheren nicht verschieden.

Zusammenfassung.

Durch unsere Arbeiten ist die Darstellung größerer Mengen Titantrichlorids und trichlorid-haltigen Dichlorids mit relativ einfachen apparativen Hilfsmitteln möglich geworden. Die gewonnenen Präparate zeichnen sich vor den mit Hilfe des Devilleschen Prinzips oder andere Reduktionsmittel als Wasserstoff erhältlichen durch ihre großkristallinische Struktur und große Beständigkeit gegen nicht zu lange Einwirkung der Luft aus. In Wasser sind sie ähnlich dem Chromchlorid nur schwer löslich und lassen sich ohne Zersetzung auswaschen, sowie bei Nachbehandlung mit Alkohol wieder trocknen. Die Auflösung der dichlorid-haltigen Präparate macht sogar die Anwendung von Säuren erforderlich. Was das Verhalten der Reduktionsprodukte des Tetrachlorids bei höheren Temperaturen betrifft, so findet sich das experimentelle Ergebnis unserer Arbeit mit dem von Ruff und Neumann (l. c.) im Vakuumrohr erzielten im wesentlichen im Einklang. Bezüglich der Rolle des Dichlorids bei der Trichlorid-Bildung aus Tetrachlorid und Wasserstoff und über seine Konstanten werden wir bemüht sein, weiteres experimentelles Material beizubringen.

316. Heinrich Biltz und Arnold Jeltsch: Substituierte Biurete und Allophansäure-ester.

(Eingegangen am 2. Juli 1923.)

Im Gegensatz zu arylierten sind nur wenige alphylierte Biurete bekannt. Eine Erweiterung unserer Kenntnisse interessierte, weil der Abbau von Purinkörpern gelegentlich zu ihnen führt. So erhielten E. Fischer und Frank¹⁾ beim Abbau des Theobromins ein Methyl-biuret, das das Methyl wahrscheinlich am Ende trägt; ersichtlich der gleiche Stoff entstand aus 3.9-Dimethyl-harnsäure bei einer neueren, hiesigen Untersuchung von Dr. Krzikallas. Wir stellten uns deshalb die Aufgabe, aliphatische Biurete auf Wegen zu gewinnen, die ihre Konstitution sichern, und sie durch Eigenschaften und Abkömmlinge zu charakterisieren.

Zwei Wege waren brauchbar. Der eine ging von Allophansäure-estern aus, von denen die Methyl-ester vorwiegend geeignet waren. Sie wurden entweder aus Harnstoff oder einem substituierten Harnstoffe und Chlorkohlensäure-estern oder aus Carbaminsäure-estern und Carbaminychlorid hergestellt. Das erstgenannte Verfahren lieferte gute Ausbeute, wenn nach einem Vorschlage von Dains und Wertheim²⁾ auf 1 Mol. Chlorkohlensäure-ester 2 Mol. Harnstoff genommen werden, von denen das eine den bei der Umsetzung frei werdenden Chlorwasserstoff bindet. So wurden Allophansäure-ester und N^w -Alkyl-allophansäure-ester bereitet. Das zweite Verfahren wurde zur Herstellung der bisher noch nicht bekannten N^{ms} -Alkyl-allophansäure-ester benutzt. Nach Rücksprache mit Hrn. Prof. P. Jacobson bezeichnen wir den endständigen Stickstoff mit N^w , den in der Mitte stehenden mit N^{ms} . Entsprechend

1) E. Fischer, Fr. Frank, B. 30, 2617 [1897].

2) F. B. Dains, E. Wertheim, Am. Soc. 42, 2303 [1920].

wurden die Stickstoffatome der Biurete mit ω , ms , ω' unterschieden. Die Allophansäure-ester lieferten mit Ammoniak oder Aminen: ω -Methyl-biuret, ω -Äthyl-biuret, ω, ω' -Dimethyl-biuret, ms -Methyl-biuret, ms -Äthyl-biuret, ms -Phenyl-biuret. Dagegen gelang es nicht, Dialphyl-biurete mit Substituenten in ω und ms zu erhalten; sie fehlen noch. Auch versagten Versuche zur Umsetzung von Allophansäure-estern und Dimethylamin.

Unser zweiter Weg der Biuret-Bildung bestand in der Einwirkung von Isocyansäure-estern auf Harnstoffe, wobei Umsetzung zunächst am primären NH_2 erfolgt. Er gab gute Ausbeuten in allen Fällen, in denen er überhaupt zum Ziele führte. So kamen wir zu ω -Methyl-biuret, ω, ω' -Dimethyl-biuret, ω, ms, ω' -Trimethyl-biuret, ω, ω' -Methyl-phenyl-biuret; dagegen erhielten wir statt ω, ω' -Diäthyl-biuret einen um H_2O ärmeren Stoff, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON}_3$. Bei Einwirkung von Cyansäure auf Dimethylharnstoff entstand ein nicht zu den Biureten gehörendes Umsetzungsprodukt $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$.

Die neuen Biurete schließen sich in ihrem Verhalten den schon bekannten an. Bei Einwirkung von salpetriger Säure trat Nitroso nie an den mittleren Stickstoff; ebensowenig an endständiges NH_2 , sondern nur an endständigen sekundären Stickstoff. Aus ω, ω' -Dimethyl-biuret wurde z. B. eine Mononitroso- und eine Dinitrosoverbindung erhalten.

Beim Acetylieren mit Acetylchlorid wurde regelmäßig 1 Acetyl aufgenommen, jedenfalls endständig. Ob bei den ω -Alkyl-biureten dieses Acetyl an den alkylierten Stickstoff oder an das freie NH_2 tritt, wurde nicht bewiesen.

Im Einklange mit den Schiffschens Erfahrungen³⁾ wird die Biuretreaktion durch einen Substituenten in ms nicht wesentlich geschwächt. Einfache Substitution in ω verhindert sie beinahe oder ganz; und doppelte Substitution in ω und ω' verhindert sie völlig.

Eine nach Möglichkeit vollständige Tabelle der bekannten Biurete und Allophansäure-ester mit nahestehenden Derivaten und Literaturnachweisen ist in der Dissertation Jeltsch, Breslau 1923, gegeben.

Allophansäure-ester.

Die einfachen Allophansäure-ester wurden nach der vortrefflichen Vorschrift von Dains und Wertheim hergestellt. Bei Verwendung von 100 g Harnstoff und 86 g Chlorkohlensäure-äthylester wurden bequem 65 g reiner Äthylester vom Schmp. $190\text{--}191^\circ$ (k. Th.) erhalten; und aus 63 g Harnstoff und 50 g Chlorkohlensäure-methylester 40—45 g reiner Methylester vom Schmp. 208° (k. Th.).

Methylester der N^ω -Methyl-allophansäure.

Ein Gemisch von 10 g Methyl-Harnstoff und 6.5 g Chlorkohlensäure-methylester wurde im Ölbade unter Rückfluß erhitzt, bis nach etwa 2 Stdn. aus dem Kühler kein Ester mehr herabtropfte. Das Ölbad wurde nicht höher als auf $110\text{--}115^\circ$ erhitzt, weil sonst die Ausbeute sehr stark sinkt. Das Umsetzungsprodukt wurde mehrfach mit 20—30 ccm Essigester ausgekocht. Aus diesen Auszügen krystallisierten 4—4½ g, d. h. 45—50% der berechneten Menge, Schmp. 163° (k. Th.). Die Ausbeute stieg um etwa 10%, wenn zunächst nur die Hälfte Chlorkohlensäure-ester genommen wurde, dann nach und nach die zur Bindung frei werdenden Chlorwasser-

³⁾ A. Schiff, A. 299, 236 [1898], 352, 73 [1907].

stoffs erforderliche Menge wasserfreien Natriumcarbonats und schließlich die zweite Hälfte Ester hinzugegeben wurde; zweckmäßig wurde die Menge Chlorkohlensäure-ester etwas erhöht.

Zur Herstellung desselben Esters schien das Verfahren von Mauguin⁴⁾ verlockend. Nach seiner ausführlichen Vorschrift wurde Brom-acetamid und aus ihm die Natriumverbindung hergestellt. Mehrfach war aus ihr mit einer Benzollösung von Carbaminsäure-methylester der gewünschte Ester fast quantitativ erhalten worden, als eine größere Probe Natrium-brom-acetamid im Exsiccator ohne äußeren Anlaß auf heftigste explodierte und schweren Schaden stiftete. Weitere Versuche mit diesem außerordentlich gefährlichen Stoffe wurden aufgegeben; so auch Versuche, ihn unmittelbar mit Harnstoff umzusetzen. Wir erwähnen den Vorfall, um zu warnen.

Auch die von Diels⁵⁾ aufgefundene Umsetzung von Carboxymethyl-isocyanat, OC:N.COCH_3 , mit Ammoniak oder Aminen wurde zur Gewinnung von N^ω -Methyl-allophansäure-ester erprobt. Das gelang; das Präparat wurde mit Ammoniak zu ω -Methyl-biuret umgesetzt. Doch war die Ausbeute an Carboxymethyl-isocyanat im Einklange mit den Angaben der Verfasser so gering und ließ sich auf keine Weise verbessern, daß von einer Fortsetzung dieser Versuche abgesehen wurde.

Die Synthesen nach Mauguin und Diels sind wichtig, weil sie die Stellung des Methyls in N^ω beweisen.

Methylester der N^{ms} -Methyl-allophansäure.

Ausgegangen wurde von Methyl-carbaminsäure-methylester und Carbaminylchlorid. Ersteren bereiteten wir durch Eintropfen von Chlorkohlensäure-methylester in eine äquivalente konz. wäßrige Methylammoniumchlorid-Lösung, reichliche Zugabe von starker Kalilauge und Ausäthern; er siedete bei 155—156°. Carbaminylchlorid wurde durch Überleiten von Chlorwasserstoff über erhitzte Cyanursäure⁶⁾ hergestellt; natürlich hätte es auch aus Phosgen gewonnen werden können.

In einem U-Rohre wurden 2 g Methyl-carbaminsäure-methylester durch Eiswasser gekühlt. Angedichtet war ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, in dem 3 g entwässerte Cyanursäure unter Durchleiten von Chlorwasserstoff mittels fächernder Flamme erhitzt wurden. Die übergelassenen Gase verdichteten sich im U-Rohre zu Tropfen von Carbaminsäure-chlorid und erstarrten dann zu feiner Nadelmasse. Nach Verbrauch der Cyanursäure wurde das U-Rohr abgelöst und zunächst auf Zimmertemperatur, später durch lauwarmes Wasser erwärmt. Dabei erfolgte Umsetzung; Chlorwasserstoff entwich; der Rohrinhalt wurde fest und schmolz jetzt auch beim Eintauchen in siedendes Wasser nicht mehr. Wenn doch noch Schmelzen eintrat, so hatte es an Carbaminylchlorid gefehlt: es war dann etwas mehr Cyanursäure zu nehmen.

Der Inhalt des U-Rohres wurde 2—3-mal mit 15—20 ccm Benzol ausgekocht. Beim Abkühlen des etwas eingeengten Filtrates krystallisierten rd. 2 g N^{ms} -Methyl-allophansäure-methylester. Aggregate meist undeutlich ausgebildeter Blättchen. Auch aus anderen Lösungsmitteln kamen keine gut ausgebildeten Krystalle. Schmp. 146° (k. Th.).

0.1971 g Sbst.: 0.2603 g CO_2 , 0.1035 g H_2O . — 0.0740 g Sbst.: 14.3 ccm N (22°, 750 mm)⁷⁾.

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 36.3, H 6.1, N 21.2. Gef. C 36.0, H 5.9, N 21.5.

⁴⁾ Ch. Mauguin, A. ch. [8] 22, 297, 327 [1911]. Schon Mauguin hatte Methyl-harnstoff auf Chlorkohlensäure-methylester wirken lassen. Da er äquimolekulare Mengen nahm, war die Ausbeute sehr gering (vergl. S. 326).

⁵⁾ O. Diels und E. Jacoby, B. 41, 2392 [1908]; O. Diels und B. Gollmann, B. 44, 3162 [1911].

⁶⁾ L. Gattermann, A. Rossolyma, B. 23, 1190 [1890].

⁷⁾ Der Stickstoff wurde, falls nichts Anderes angegeben ist, über 23-proz. Kalilauge abgelesen.

Der Stoff löste sich leichter als Allophansäure-methylester; sehr leicht in Aceton, Chloroform, Wasser, Alkohol, Essigester; leicht in Äther, Benzol (Löslichkeit bei Siedehitze etwa 35). Zum Umkrystallisieren eignet sich auch Alkohol. Verdünnte Laugen lösen leicht, lassen beim Ansäuern den Stoff aber nicht wieder fallen. Salpetrige Säure wirkte nicht ein. Verseifung zum Ammoniumsalze erfolgte bei Einwirkung von Ammoniak-Lösung nicht; hierbei entstand *ms*-Methyl-biuret.

Methylester der *N^{ms}*-Äthyl-allophansäure.

Äthyl-carbaminsäure-methylester wurde wie der Methyl-carbaminsäure-methylester hergestellt. Sdp. 165°. Seine Umsetzung mit Carbaninylchlorid erfolgte in der eben beschriebenen Weise; das Umsetzungsprodukt erstarrte gewöhnlich erst beim Abkühlen. Das aus dem Benzolauszug erhaltene Rohprodukt wurde aus wenig entwässertem Alkohol umkrystallisiert. Bei Verwendung von 5 g Äthyl-carbaminsäure-methylester und 6 g Cyanursäure betrug die Ausbeute 5 g, d. h. 75% der berechneten. Schmp. 160—161° (k. Th.). Kleine, vier- oder sechsseitige Säulen mit gerade angesetzter Endfläche; öfter Abstumpfungen der Endkanten. Aus Wasser krystallisierten Nadeln oder spießige Gebilde.

0.0958 g Sbst.: 15.7 ccm N (15°, 754 mm).

$C_5H_{10}O_3N_2$. Ber. N 19.2. Gef. N 19.0.

Der Stoff löste sich schon bei Zimmertemperatur sehr leicht in Chloroform; leicht in warmem Wasser, Alkohol, Essigester, Benzol; weniger in Äther, Petroläther. Ammoniak und Amine verseiften — anders als bei dem eben beschriebenen *N^{ms}*-Methyl-allophansäure-methylester — leicht zu den Salzen.

Ammoniumsalz der *N^{ms}*-Äthyl-allophansäure: 1 g des eben beschriebenen Esters wurde mit 5 ccm etwa 10-proz. alkoholischer Ammoniak-Lösung 2 Stdn. in einem Einschmelzrohre im Wasserbade erhitzt. Dabei schied sich das Ammoniumsalz zum Teile ab; der Rest krystallisierte völlig beim Erkalten aus. Ausbeute fast 1 g. Umkrystallisiert wurde aus Alkohol. Schmp. 226—228° (k. Th.).

0.0774 g Sbst.: 19.0 ccm N (15°, 753 mm).

$C_4H_7O_3N_2 \cdot NH_4$. Ber. N 28.2. Gef. N 28.4.

Das Salz löste sich wenig oder gar nicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln; schwer in heißem Alkohol. Laugen spalteten schon bei Zimmertemperatur Ammoniak ab.

Dasselbe Ammoniumsalz entsteht auch bei Einwirkung wäßriger Ammoniaklösung auf *N^{ms}*-Äthyl-allophansäure-methylester; daneben bildet sich etwas *ms*-Äthyl-biuret.

Äthylammoniumsalz der *N^{ms}*-Äthyl-allophansäure: Eine Lösung von 1 g *N^{ms}*-Äthyl-allophansäure-methylester in 3 ccm wäßriger, 33-proz. Äthylamin-Lösung wurde 24 Stdn. bei etwa 25° aufbewahrt und dann im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure eingedunstet. Der Rückstand gab beim Umkrystallisieren aus Alkohol 0.8 g Krystallspieße oder Nadeln. Schmp. 222—223° (k. Th.).

0.0781 g Sbst.: 15.8 ccm N (16°, 757 mm).

$C_4H_7O_3N_2 \cdot NH_3 \cdot C_2H_5$. Ber. N 23.7. Gef. N 23.4.

Das Salz löste sich sehr reichlich in Wasser, weniger in Alkohol, nicht in Chloroform, Äther.

Äthylester der *N^{ms}*-Phenyl-allophansäure.

In der beschriebenen Weise wurde 1 g Phenyl-urethan mit Carbaninylchlorid, das aus 2—3 g Cyanursäure bereitet war, umgesetzt. Ausgezogen wurde mit Chloroform. Kurze, vierseitige Prismen. Aus Wasser

krystallisierten mehrfach Tafeln mit rhombischem Umriss. Schmp. 184° (k. Th.).

0.0875 g Sbst.: 9.9 ccm N (15°, 758 mm).

$C_{10}H_{12}O_3N_2$. Ber. N 13.5. Gef. N 13.2.

Der Stoff löste sich reichlich in heißem Wasser, Methylalkohol, Chloroform, Benzol; wenig in Äther, Petroläther.

Vergeblich waren Versuche, Urethane mit Dimethyl-carbaminylochlo-rid, das nach einer vortrefflichen Vorschrift von Hantzsch und Sauer⁸⁾ dargestellt wurde, zu Di- und Trialkyl-allophansäure-estern umzusetzen; ebenso Versuche, Chlorkohlensäureester mit *symm.* und *unsymm.* Dimethyl-harnstoff bei 100° zur Einwirkung zu bringen.

Biurete.

ω-Methyl-biuret.

1. Aus Allophansäure-ester und Methylamin: 2 g Allophansäure-methylester wurden mit 8 ccm wäßriger, 33-proz. Methylamin-Lösung im Röhrchen 2—3 Stdn. im siedenden Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten schieden sich spießige Krystalle ab. Der Abdampfungsrückstand des Rohr-inhaltes wurde aus wenig Wasser und dann aus der 15-fachen Menge Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1.5 g. Schmp. 167—168° (k. Th.). Aus wäßriger Lösung kamen kleine, derbe, flächenreiche Krystalle, aus Alkohol Prismen, die häufig mit einem Doma endigten.

0.1686 g Sbst.: 0.1922 g CO₂, 0.0985 g H₂O. — 0.0985 g Sbst.: 30.9 ccm N (20°, 762 mm).

$C_3H_7O_2N_3$. Ber. C 30.7, H 6.0, N 35.9. Gef. C 31.1, H 6.5, N 35.9.

Der Stoff löste sich sehr reichlich in heißem Wasser; reichlich in Methyl- und Äthylalkohol (Löslichkeit bei Siedehitze etwa 7); etwas weniger in Essigester, Benzol, Aceton; sehr wenig in Chloroform, Petroläther, Äther. Die wäßrige Lösung gab die Biuretreaktion bei vorsichtiger Ausführung sehr schwach.

Bei der Darstellung kann an Methylamin gespart werden, wenn das Einschmelzrohr bei der Umsetzung bewegt, und die Erhitzungsdauer auf mindestens 3 Stdn. ausgedehnt wird. Dann genügen 3—4 ccm Methylaminlösung. Bemerkte sei, daß statt des Allophansäure-methylesters auch der Äthylester genommen werden kann.

2. Aus *N*^ω-Methyl-allophansäure-methylester (2 g) und Ammoniak (10 ccm) wurden in gleicher Weise 1.5 g erhalten.

3. Aus Harnstoff und Methylisocyanat: Methylisocyanat wurde teils aus methylschwefelsaurem Kalium und Kaliumcyanat, teils nach Schröter⁹⁾ aus Natriumazid hergestellt. Von unserem Präparate von Natriumazid war eine etwas größere Menge, als angegeben ist, erforderlich, nämlich etwa 20 g statt 14.5 g; auch schien es uns zweckmäßig, das Gemisch vor dem Abdestillieren einige Stunden, am besten über Nacht, einwirken zu lassen, weil sonst leicht etwas Acetylchlorid mit übergeht.

2 g scharf getrockneter, gepulverter Harnstoff wurde mit 2—3 g reinem Methylisocyanat 1 Stde. im Wasserbade erhitzt. Im Rohre herrschte starker Druck. Das geöffnete Rohr wurde zur Entfernung unverbrauchten Methylisocyanats in siedendes Wasser gestellt. Durch Umkrystallisieren des Rückstandes wurde in — bei peinigtem Ausschluß von Wasser — fast quantitativer Ausbeute ω-Methylbiuret erhalten.

⁸⁾ A. Hantzsch, A. Sauer, A. 299, 85 (1898).

⁹⁾ G. Schröter, B. 42, 3357 [1909].

Von diesen drei zur Herstellung von ω -Methyl-biuret geeigneten Vorschriften empfiehlt sich vorzugsweise die erste, für die die Ausgangsmaterialien am leichtesten zugänglich sind. Mit unserem, in seiner Konstitution nunmehr sichergestellten ω -Methyl-biuret ist das Methyl-biuret gleich, das E. Fischer und Frank beim Abbau des Theobromins in geringer Menge erhalten hatten.

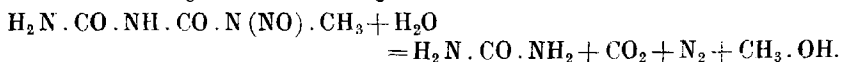
ω -Nitroso- ω -methyl-biuret. Unter Kühlen mit Eis wurde in eine 2—2½-proz. wäßrige Lösung von ω -Methyl-biuret Salpetrigsäureanhydrid bis zur Bläuung geleitet. Die gelbe Fällung von flachen, öfters gekrümmten Nadelchen, die in den meisten organischen Lösungsmitteln wenig löslich war, wurde aus der 140-fachen Menge Essigester umkrystallisiert. Die Ausbeute überstieg ein wenig die angewandte Menge Methyl-biuret. Mikrokrystalle. Zers. 139—140° (k. Th.) unter stürmischer Gasentwicklung.

0.1202 g Sbst.: 0.1109 g CO₂, 0.0428 g H₂O. — 0.1058 g Sbst.: 0.0966 g CO₂, 0.0387 g H₂O. — 0.0958 g Sbst.: 32.6 ccm N (20°, 750 mm). — 0.1222 g Sbst.: 41.1 ccm N (16°, 754 mm).

C₃H₆O₃N₄. Ber. C 24.7, H 4.1, N 38.4. Gef. C 25.2, 24.9, H 4.0, 4.1, N 38.3, 38.8.

In fast der gleichen Ausbeute entstand derselbe Stoff beim Versetzen einer angesäuerten Lösung von ω -Methyl-biuret mit Natriumnitrit. Die Nitroso-Gruppe steht zweifellos neben dem Methyl; denn Biuret ließ sich nicht nitrosieren.

Löslichkeit in siedendem Essigsäure-äthylester etwa 0.8. Aus angesäuerter Kaliumjodidlösung wurde Jod frei gemacht. Mit Diphenylamin und Schwefelsäure entstand Blaufärbung, mit Ferrosulfat und Schwefelsäure der bekannte Ring. Beim Erwärmen mit Wasser beginnt bei etwa 60° Gasentwicklung und Entfärbung der bis dahin gelben Lösung. Das entweichende Gas enthält Kohlendioxyd; beim Eindampfen der wäßrigen Lösung von 1 g Nitrosoverbindung wurde 0.3 g Harnstoff teils als solcher, teils als sein Nitrat erhalten; ber. 0.4 g. Die Umsetzung entspricht somit folgender Gleichung:



Acetyl- ω -methyl-biuret: 1 g ω -Methyl-biuret wurde mit 3 g Acetylchlorid 1 Stde. im Wasserbade erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entwich viel Chlorwasserstoff. Der Rohrinhalt wurde im Vakuumexsiccator von überschüssigem Acetylchlorid befreit und aus wenig Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 212° (k. Th.). Diazomethan wirkte nicht ein.

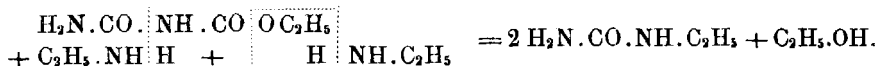
0.1062 g Sbst.: 0.1460 g CO₂, 0.0560 g H₂O. — 0.0898 g Sbst.: 20.3 ccm N (16°, 747 mm, 50-proz. KOH).

C₃H₉O₃N₃. Ber. C 37.7, H 5.7, N 26.4. Gef. C 37.5, H 5.9, N 26.2.

ω -Äthyl-biuret.

Im Einklange mit Beobachtungen A. W. v. Hofmanns¹⁰⁾ gelang es nicht, ω -Äthyl-biuret aus Allophonsäure-äthylester und Äthylamin zu erhalten. Eine Einwirkung unterblieb, als beide für sich oder mit Alkohol auf 100—130° erhitzt wurden. Wurde aber 4 Stdn. auf 150° erhitzt, so entstand mit oder ohne Alkoholzusatz Äthylharnstoff in einer dem angewandten Allophonsäure-ester gleichen Menge, er krystallisierte nach Entfernung des freien Äthylamins beim Eindunsten der absolut alkoholischen Lösung unter mehrfacher Zugabe von Äther. Aus der Menge Äthylharnstoff folgt, daß 2 Mol. davon (ber. die 1.3-fache Menge) entstanden sind. Die Umsetzung entspricht folgender Gleichung:

¹⁰⁾ A. W. v. Hofmann, B. 4, 265 [1871].



Methyl und Nitroso stehen somit am gleichen Stickstoffe endständig.

Dagegen gelang die gewünschte Umsetzung mit Allophansäuremethylester¹¹⁾. 2 g wurden mit 8 ccm wäßriger, 33-proz. Äthylamin-Lösung 2—3 Stdn. auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde eingedampft, und der Rückstand aus wenig Alkohol oder Wasser umkrystallisiert. Schöne Nadeln oder Krystallspieße in quantitativer Ausbeute. Schmp. 154° (k. Th.). Auf diesem Wege ist der Stoff bequem zugänglich.

0.0985 g Sbst.: 0.1311 g CO₂, 0.0555 g H₂O. — 0.1071 g Sbst.: 29.0 ccm N (14°, 755 mm, 50-proz. KOH).

C₄H₉O₂N₃. Ber. C 36.6, H 6.9, N 32.1. Gef. C 36.3, H 6.3, N 31.9.

Der Stoff löste sich leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform; etwas weniger in Aceton; wenig in Äther, Petroläther. Er zeigte keine Biuretreaktion. Unser Präparat war mit einem von anderer Seite¹²⁾ auf umständlichem Wege erhaltenen in seinen Eigenschaften gleich.

Versuche, dasselbe ω-Äthyl-biuret aus Harnstoff und Isocyan säure-äthylester zu erhalten, scheiterten; Einwirkung unterblieb bei Zimmertemperatur, bei 100° und bei 140°. Äthylisocyanat ist weniger reaktionsfähig als Methylisocyanat.

ω-Nitroso-ω-äthyl-biuret wurde in fast quantitativer Ausbeute ebenso wie die Methylverbindung erhalten. Kleine, flache Prismen. Schmp. 119—120° (k. Th.) unter Zersetzung.

0.0895 g Sbst.: 26.5 ccm N (18°, 762 mm, 50-proz. KOH).

C₄H₉O₃N₄. Ber. N 35.0. Gef. N 34.7.

Acetyl-ω-äthyl-biuret entstand wie die Methylverbindung. Ausbeute 70%. Aus wenig Eisessig vierseitige, oft flache Prismen mit schräger Endigung. Schmp. 160—162° (k. Th.).

0.0748 g Sbst.: 15.8 ccm N (16°, 743 mm).

C₆H₁₁O₃N₃. Ber. N 24.3. Gef. N 24.0.

Einwirkung von Dimethylamin auf Allophansäuremethylester.

Nachdem die bessere Wirksamkeit des Methylesters der Allophansäure erkannt war, wurde versucht, aus ihm und Dimethylamin das ω,ω-Dimethyl-biuret zu erhalten. 5 g Allophansäuremethylester wurden mit 12 ccm wäßriger, 33-proz. Dimethylamin-Lösung 2—3 Stdn. auf 100° erhitzt. Der Essigester auszug des Abdampfungsrückstandes lieferte 2.5 g *asymm.* Dimethylharnstoff. Farblose, gut ausgebildete rechteckige Tafeln. Schmp. 180°. Die Analyse ergab C 40.8, H 8.1, N 31.8 (ber. C 40.9, H 9.1, N 31.8). Als der Versuch mit alkoholischer Dimethylamin-Lösung wiederholt, und die Temperatur auf 120° gesteigert wurde, betrug die Ausbeute 5.5 g. Es sind also 2 Mol. Dimethylharnstoff entstanden, was auf einen gleichen Umsetzungsverlauf, wie bei Einwirkung von Äthylamin auf Allophansäureäthylester schließen läßt.

¹¹⁾ Bei Umsetzung von Allophansäureestern mit Anilin fanden F. B. Dains und E. Wertheim, Am. Soc. 42, 2304 [1920], daß ebenfalls nur der Methylester ω-Phenyl-biuret liefert, der Äthylester aber nicht. Der Unterschied ist bemerkenswert, da sich beide Ester gegen Methylamin gleich verhalten.

¹²⁾ R. H. Pickard, Ch. Allen, W. Bowdler und W. Carter, Soc. 81, 1572 [1902].

Erfolglos waren Versuche, Dimethyl-carbaminylochlorid, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$, mit Harnstoff, Methyl-harnstoff und *symm.* Dimethyl-harnstoff unzusetzen. Bei den Versuchen mit Harnstoff fand bis 100° keine Einwirkung statt; bei höherer Temperatur entstand Cyanursäure.

ω, ω' -Dimethyl-biuret.

1. 1 g N^ω -Methyl-allophansäure-methylester wurde mit 4 ccm wäßriger, 33-proz. Methylamin-Lösung 2 Stdn. in siedendem Wasserbade erhitzt. Der Abdampfungsrückstand des Rohrinhaltes wurde mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. $162\text{--}163^\circ$ (k. Th.). — 2. 2 g durch Umkrystallisieren und sorgfältiges Trocknen entwässerter Methyl-harnstoff wurde mit 2–3 g Methylisocyanat 2–3 Stdn. auf 100° erwärmt; längere Erhitzungsdauer setzt überschüssiges Methylisocyanat zu Trimethylisocyanurat um, dessen Abtrennung unbequem ist. Das vorsichtig geöffnete Rohr wurde zur Entfernung eines Isocyanat-Überschusses in heißes Wasser gestellt. Der Rückstand wurde aus der 25-fachen Menge Alkohol unter Einengen des Filtrates krystallisiert. Lauge, vierseitige, flache Prismen mit rechtwinklig angesetzter Endfläche. Die Ausbeute war fast theoretisch. Schmp. $162\text{--}163^\circ$ (k. Th.). Ebenso schmolzen Gemische mit dem aus N^ω -Methyl-allophansäure-ester hergestellten Präparate, während Gemische mit diesem Ester selbst (Schmp. 163°) um etwa 20° niedriger schmolzen.

0.1447 g Sbst.: 0.1926 g CO_2 , 0.0950 g H_2O . — 0.0893 g Sbst.: 25.5 ccm N (22° , 750 mm). — 0.1041 g Sbst.: 29.9 ccm N (23° , 750 mm).

$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. C 36.6, H 6.9, N 32.1. Gef. C 36.3, H 7.3, N 31.8, 31.9.

Die zweite Stickstoffbestimmung rührt von einem nach 1. hergestellten Präparate her. Der Stoff löste sich sehr reichlich in Wasser, Chloroform; reichlich in Alkohol (Löslichkeit bei Siedehitze etwa 4), Aceton; weniger in Benzol, Essigester; kaum in Äther, Petroläther. Keine Biuretreaktion.

ω -Nitroso- ω, ω' -dimethyl-biuret, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_4$: Eine mit Eis gekühlte Lösung von 1 g ω, ω' -Dimethyl-biuret und 2 g Natriumnitrit in 10–20 ccm Wasser wurde durch Eintropfen von verd. Schwefelsäure angesäuert. Sie wurde sofort gelb und ließ nach etwa $\frac{1}{4}$ Stde., manchmal erst nach Anreiben der Wandung, die Nitrosoverbindung als kurze, feine Prismen mit flacher Endigung fallen; manchmal schied sich der Stoff nicht von selbst ab und mußte ausgeäthert werden. Ausbeute 0.5 g. Zers.-Pkt. etwa 108° (k. Th.).

Der Stoff löste sich in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht und ließ sich nicht durch Umkrystallisieren reinigen. Dadurch wird verständlich, daß die Analysen nicht sehr scharf stimmten: statt N 35.0 wurde gefunden N 35.6, 35.8, 36.0. Wahrscheinlich war ein wenig Dinitrosoverbindung beigemischt.

ω, ω' -Dinitroso- ω, ω' -dimethyl-biuret: Beim Einleiten von Salpetersäure-anhydrid in eine eisgekühlte Lösung von 2 g ω, ω' -Dimethyl-biuret in 30 ccm Wasser schieden sich bald kleine, gut ausgebildete, gelbe, flache, vierseitige Prismen mit rechteckig angesetzter Endfläche aus. Das Rohprodukt wurde aus der 140-fachen Menge entwässerten Äther umkrystallisiert. Ausbeute 1.2 g. Zers.-Pkt. 94° (k. Th.).

0.1345 g Sbst.: 0.1253 g CO_2 , 0.0426 g H_2O . — 0.0643 g Sbst.: 21.1 ccm N (14° , 733 mm).

$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_5$. Ber. C 25.4, H 3.7, N 37.0. Gef. C 25.4, H 3.5, N 37.1.

Die Löslichkeiten sind im allgemeinen geringer als bei der Mononitrosoverbindung. Sehr reichlich in Essigester; weniger in Äther (Löslichkeit

etwa 1—2); wenig in kaltem Wasser; kaum in Petroläther. Wasser von 30° löst reichlich; wird weiter erwärmt, so findet Zersetzung unter Gasentwicklung statt, die bei 50° unter Entfärbung der Lösung vollständig ist; ebenso erfolgt in warmer, alkoholischer Lösung Zersetzung.

ω -Acetyl- ω, ω' -dimethyl-biuret: Aus 1 g ω, ω' -Dimethyl-biuret und 2 ccm Acetylchlorid wurde durch Erhitzen im Rohre auf 100° und Umkrystallisieren des von Acetylchlorid befreiten Rohrinhaltes aus wenig Eisessig unter Zugabe von Äther die Acetylverbindung erhalten. Mikrokrystallinisch. Schmp. 216—217° (k. Th.) unter Zersetzung.

0.0858 g Sbst.: 18.0 ccm N (16°, 755 mm).

$C_6H_{11}O_3N_3$. Ber. N 24.3. Gef. N 24.2.

Der Stoff löste sich reichlich in heißem Wasser, Eisessig, Alkohol; sehr wenig in Essigester; kaum in Äther, Petroläther.

Versuche, ein ω, ω, ω' -Trimethyl-biuret durch Erwärmen von 2 g N^{ω} -Methyl-allophansäure-methylester mit 8 ccm wäßriger Dimethylamin-Lösung auf 100° zu bekommen, führten nicht zum Ziele. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol wurden 0.5 g *asym.* Dimethyl-harnstoff erhalten. Der Mutterlauge-Rückstand wurde in wäßriger Lösung nitrosiert, wobei sich 0.3 g Nitroso-methyl-harnstoff abschieden Schmp. 126—127° (k. Th.). Die Analyse ergab:

0.0482 g Sbst.: 17.0 ccm N (20°, 756 mm, 50-proz. KOH).

$C_2H_5O_2N_3$. Ber. N 40.8. Gef. N 40.8.

Die Bildung von *asym.* Dimethyl-harnstoff zeigt, daß zum Teile auch hier die oben besprochene Spaltung eingetreten ist; der vermutlich ebenfalls gebildete Trimethyl-harnstoff wurde nicht gefaßt. Das Auftreten von Methyl-harnstoff erklärt sich durch nebenhergehende Verseifung des Esters und Austritt von Kohlendioxyd.

Versuche zur Gewinnung von ω, ω' -Diäthyl-biuret.

2 g getrockneter Äthyl-harnstoff wurden mit 3 g Äthylisocyanat 2—3 Stdn. bei 100° geschüttelt. Der Abdampfungsrückstand des Rohrinhaltes gab beim Krystallisieren aus Wasser 0.5 g zweiseitig zugespitzte Blättchen. Schmp. 191° (k. Th.). Die Ausbeute war etwas besser, wenn Benzol zugesetzt wurde. Umkrystallisiert wurde aus Benzol.

0.0810 g Sbst.: 0.1466 g CO_2 , 0.0541 g H_2O . — 0.0980 g Sbst.: 25.1 ccm N (15°, 748 mm).

$C_6H_{11}ON_3$. Ber. C 51.0, H 7.9, N 29.8. Gef. C 49.4, H 7.5, N 29.4.

Hiernach liegt nicht das gesuchte Diäthyl-biuret vor, sondern ein um 1 Mol. Wasser ärmerer Stoff: vielleicht ein Äthylcarbaminyl-äthyl-carbodiimin, $C_2H_5.NH.CO.N:C:N.C_2H_5$. Der Stoff löste sich reichlich in Wasser; ebenso in Methylalkohol, Chloroform, woraus er mit Äther abgeschieden werden konnte; weniger in Benzol; wenig in Äther, Petroläther. Die weitere Untersuchung wurde aufgegeben, weil sie außerhalb des Bereiches unserer Arbeit lag.

ms-Methyl-biuret.

2 g N^{ms} -Methyl-allophansäure-methylester wurden mit 15 ccm konz. wäßriger Ammoniak-Lösung 2—3 Stdn. im siedenden Wasserbade erwärmt. Der Abdampfungsrückstand des Rohrinhaltes gab aus Alkohol 1.2 g farblose, vierseitige Prismen mit annähernd rechteckig angesetzter Endigung, die manchmal zu Büscheln zusammengewachsen waren. Schmp. 189° (k. Th.). Bemerkenswert ist, daß der Zersetzungspunkt des Biurets (190—191°) durch das in die Mitte eintretende Methyl kaum verändert wird; ein Gemisch beider zeigte starke Schmelzpunktdepression. Auch Äthyl und Phenyl verändern in *ms* den Schmelzpunkt des Biurets nur wenig, dagegen in ω recht wesentlich.

0.2235 g Sbst.: 0.2541 g CO_2 , 0.1123 g H_2O . — 0.0553 g Sbst.: 17.4 ccm N (16°, 745 mm).

$C_3H_7O_2N_3$. Ber. C 30.7, H 6.0, N 35.9. Gef. C 31.0, H 5.6, N 35.8.

Der Stoff löste sich sehr reichlich in Wasser; weniger in Methyl- und Äthylalkohol (Löslichkeit etwa 4), Aceton; wenig in Essigester, Chloroform, Benzol; sehr wenig in Äther, Petroläther. Starke Biuretreaktion. Mit salpetriger Säure entstand keine Nitroverbindung.

ω -Acetyl-*ms*-methyl-biuret entstand in guter Ausbeute bei 1-stündigem Erhitzen von 1 g *ms*-Methyl-biuret und 2 ccm Acetylchlorid im Rohre auf 100°. Aus viel Essigester kamen kleine, undeutliche Krystalle. Schmp. 280° (k. Th.).

0.0970 g Sbst.: 22.1 ccm N (17°, 756 mm).

$C_5H_9O_3N_3$. Ber. N 26.4. Gef. N 26.2.

Der Stoff löste sich reichlich in warmem Wasser, Alkohol, Eisessig; wenig in Essigester; sehr wenig in Äther, Petroläther.

Versuche zur Gewinnung von ω ,*ms*-Dimethyl-biuret.

ω ,*ms*-Dimethyl-biuret, das nach den eben mitgeteilten Erfahrungen leicht erhältlich erschien, wurde von uns nicht gefaßt. 1 g *Nms*-Methyl-allophansäure-methylester gab nach 2-stündigem Erhitzen mit 5 ccm 33-proz., wäßriger Methylamin-Lösung auf 100° einen schmierigen Abdampfungsrückstand, aus dem langsam etwas Methyl-harnstoff krystallisierte; er wurde an Analyse (gef. 31.3% N; ber. 30.7% N) und Schmp. 128–130° (k. Th.) seines Nitrats erkannt. Mit alkoholischer Methylamin-Lösung war die Ausbeute etwas größer. Auch bei Zimmertemperatur wurde nur ein schmieriges Umsetzungsprodukt erhalten, aus dem kein Dimethyl-biuret herauszuarbeiten war.

Ebenso wenig Erfolg hatten Versuche, bei denen Carbaminylchlorid auf eine konzentrierte Lösung von *symm.* Dimethyl-harnstoff in Chloroform wirkte; beim Erwärmen fand Umsetzung statt; aber es wurde nur salzsaurer Dimethyl-harnstoff gefaßt.

Schließlich ließen wir Cyansäure auf *symm.* Dimethyl-harnstoff wirken. Wir entwickelten sie durch Erwärmen von 5 g Cyanursäure und leiteten sie mittels trockner Luft in eine Lösung von 2 g *symm.* Dimethyl-harnstoff in 20 ccm Chloroform. Der Abdampfungsrückstand wurde 2-mal mit je 20 ccm Chloroform ausgezogen. Die auf die Hälfte eingeeengte Lösung lieferte 0.5 g krystallisiertes Rohprodukt, das aus Methylalkohol und aus Wasser umkrystallisiert wurde. Da es auch so noch nicht rein war (gef. 22.7 und 23.6% N), wurde durch Sublimation weiter gereinigt. Schmp. 189–190° (k. Th.).

0.1170 g Sbst.: 0.1562 g CO_2 , 0.0614 g H_2O . — 0.0823 g Sbst.: 15.2 ccm N (15°, 760 mm). — 0.0832 g Sbst.: 15.4 ccm N (15°, 750 mm).

$C_4H_8O_3N_2$. Ber. C 36.3, H 6.1, N 21.2. Gef. C 36.4, H 5.9, N 21.5, 21.3.

Der Stoff löste sich leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform; kaum in Benzol, Äther, Petroläther. Aus Chloroform oder Methylalkohol krystallisierten lange Verwachsungen fast rechteckiger Krystalltäfelchen. Der neue Stoff unterscheidet sich vom Ausgangsmaterial durch einen Mehrgehalt an CO_2 . Das gesuchte ω ,*ms*-Dimethyl-biuret liegt jedenfalls nicht vor.

Eine weitere Möglichkeit zur Gewinnung des ω ,*ms*-Dimethyl-biurets bestand in Umsetzung von *N ω* ,*Nms*-Dimethyl-allophansäure-ester mit Ammoniak; der dazu erforderliche Dimethyl-allophansäure-ester hätte aus Methylurethan und Methylisocyanat erhalten werden können. Das war leider nicht der Fall: Urethane lagerten nicht Isocyanate an.

ms-Äthyl-biuret.

Die Herstellung von *ms*-Äthyl-biuret bereitete wesentliche Schwierigkeit, weil *Nms*-Äthyl-allophansäure-ester durch Ammoniak und Amine vorzugsweise zu den Salzen verseift wird. Schließlich wurde folgendes Verfahren gefunden. 5 g fein gepulverter *Nms*-Äthyl-allophansäure-methylester wurde mit 50–60 ccm konz., wäßriger Ammoniak-Lösung in einem ver-

schlossenen Kolben mittels Wasserbades auf 25—30° erwärmt. Die bei öfterem Durchschütteln in einigen Stunden entstandene Lösung wurde 2 Tage warm gehalten. Das Filtrat wurde in einer Krystallisierschale im Vakuum-exsiccator über Schwefelsäure eingeeengt, bis es nicht mehr nach Ammoniak roch, und dann auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde fein gepulvert, bei 110° weiter getrocknet und im Extraktionsapparate 2—3 Stdn. mit 200 ccm Chloroform ausgezogen; äthyl-allophansaures Ammonium blieb zurück. Der Chloroformauszug wurde etwas konzentriert und auskrystallisieren gelassen, wobei ein wenig Äthyl-allophansäure-ester in der Mutterlauge blieb. Das Rohprodukt von Äthyl-biuret wurde aus wenig entwässertem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute etwa 2.5 g. Schmp. 178—179° (k. Th.). Über die Krystallform berichtete Hr. Prof. J. J. P. Valetou freundlichst: Zweiachsige monokline oder triklone, sicher nicht rhombische Platten. Die am besten ausgebildeten Flächen wiesen Auslöschungswinkel von 43 und 47° zur Längskante dieser Fläche auf. Eine andere Fläche zeigte gerade Auslöschung. Für genauere Messungen waren die Krystalle zu klein.

0.0871 g Sbst.: 0.1159 g CO₂, 0.0498 g H₂O. — 0.0507 g Sbst.: 14.3 ccm N (15°, 748 mm).

C₄H₉O₂N₃. Ber. C 36.6, H 6.9, N 32.1. Gef. C 36.3, H 6.4, N 32.1.

Der Stoff löste sich sehr leicht in Eisessig; leicht in Wasser, Alkohol, Aceton; wenig in Chloroform; kaum in Benzol, Äther, Petroläther. Starke Biuretreaktion.

Eine Umsetzung von *N*^{ms}-Äthyl-allophansäure-methylester mit Äthylamin zu ω, *ms*-Diäthyl-biuret ließ sich auf keine Weise erreichen. Selbst unter milden Bedingungen erfolgte nur Verseifung zum Äthylammoniumsalze.

ω-Acetyl-*ms*-äthyl-biuret. 0.5 g *ms*-Äthyl-biuret wurden im Röhrchen mit 1 ccm Acetylchlorid 1 Stde. im siedenden Wasserbade erhitzt. Die beim Erkalten reichlich abgeschiedene Krystallmasse wurde abgesogen und mit Äther gewaschen. Glänzende, sechseckige Täfelchen. Schmp. 228—230° (k. Th.).

0.0730 g Sbst.: 15.3 ccm N (14°, 747 mm).

C₆H₁₁O₃N₃. Ber. N 24.3. Gef. N 24.1.

Der Stoff löste sich leicht in Wasser, Alkohol, Eisessig; wenig in Essigester, Chloroform; kaum in Benzol, Äther.

ms-Phenyl-biuret.

Das schon von Weith und Schiff¹³⁾ durch Erwärmen von Phenylharnstoff mit Phosphortrichlorid, also auf einem die Konstitution nicht beweisenden Wege dargestellte *symm.* Phenyl-biuret wurde von uns glatt erhalten, als *N*^{ms}-Phenyl-allophansäure-äthylester mit konzentrierter, wäßriger Ammoniak-Lösung im Rohre auf 100° erhitzt wurde. Der Abdampfungsrückstand wurde aus Wasser umkrystallisiert. Lanzettliche Blättchen. Schmp. 192° (k. Th.). Starke Biuretreaktion, wie sie ω-Phenyl-biuret nicht gibt.

Die sichere Feststellung dieses *symm.* Phenyl-biurets war erwünscht, weil Gatewood¹⁴⁾ neuerdings ein drittes Phenyl-biuret aus 9-Phenylharnsäure erhalten zu haben glaubt.

¹³⁾ W. Weith, B. 10, 1743 [1877]; A. Schiff, A. 352, 73 [1907].

¹⁴⁾ E. S. Gatewood, Am. Soc. 45, 140, 146 [1923].

ω -Methyl- ω' -phenyl-biuret.

In einem verschlossenen Erlenmeyer-Kölbchen wurden 2 g Methylharnstoff, der durch Umkrystallisation aus wasserfreiem Alkohol und 4-stdg. Erhitzen im Kölbchen auf 110—115° sorgfältig entwässert war, mit 5 g Phenylisocyanat mittels eines Ölbades 1 Stde. auf 120—130° erlitzt. Die Masse soll dabei nicht schäumen, was ein Zeichen unzureichender Entwässerung wäre, weil der sich dabei bildende Diphenylharnstoff sich nur schwierig abtrennen läßt. Beim Abkühlen krystallisierte Methylphenylbiuret aus. Die Mutterlauge bestand wesentlich aus Phenylisocyanat und konnte zu einer weiteren Darstellung verwendet werden. Das Rohprodukt wurde mit entwässertem Äther gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Nadeln oder Krystallspieße. Bei Zugabe von etwas Wasser zur methylalkoholischen Lösung kamen dicke, anscheinend vierseitige Prismen mit dachförmiger Endigung. Schmp. 172—173° (k. Th.).

0.1072 g Sbst.: 0.2192 g CO₂, 0.0508 g H₂O. — 0.0805 g Sbst.: 15.0 ccm N (15°, 758 mm).

C₈H₁₁O₂N₃. Ber. C 55.9, H 5.7, N 21.8. Gef. C 55.8, H 5.3, N 21.7.

Der Stoff löste sich sehr reichlich in heißem Alkohol, Aceton; reichlich in heißem Wasser, Chloroform, Benzol; wenig in kaltem Wasser; kaum in Äther, Petroläther. Biuretreaktion trat nicht ein. Die Konstitution folgt aus der Erfahrung, daß Isocyanate regelmäßig auf den am wenigsten substituierten Stickstoff des Harnstoffs wirken; so bei Umsetzung von Methylisocyanat mit Methylharnstoff (vergl. oben), von Phenylisocyanat mit Phenylharnstoff¹⁵⁾.

 ω , ms , ω' -Trimethylbiuret.

Unter sorgfältigem Ausschluß von Wasser wurden 3 g *symm.* Dimethylharnstoff mit 3 g Methylisocyanat im Röhrchen 1 Stde. auf 100° erhitzt. Überschüssiges Isocyanat wurde durch Einstellen des geöffneten Röhrchens in siedendes Wasser entfernt. Der Rückstand wurde aus wenig Benzol umkrystallisiert. Feine, farblose, lange Nadeln. Schmp. 125—126° (k. Th.). Die Ausbeute war bei Aufarbeiten der Mutterlauge gut.

0.1275 g Sbst.: 0.1921 g CO₂, 0.0821 g H₂O. — 0.1279 g Sbst.: 32.1 ccm N (20°, 748 mm, 50-proz. KOH).

C₅H₁₁O₂N₃. Ber. C 41.3, H 7.6, N 29.0. Gef. C 41.1, H 7.2, N 28.7.

Der Stoff löste sich sehr leicht in Wasser, Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform, Benzol; wenig in kaltem Benzol, Äther; kaum in Petroläther. Keine Biuretreaktion. Unser Präparat war mit dem von E. Fischer¹⁶⁾ durch Aufspaltung von Trimethylisocyanurat erhaltenen gleich; nur daß es nicht die von E. Fischer erwähnte, hellgelbe Farbe aufwies.

ω , ω' -Dinitroso- ω , ms , ω' -trimethylbiuret fiel in 75% der berechneten Menge beim Einleiten von Stickstofftrioxyd in eisgekühlte 5-proz., wäßrige Lösung von Trimethylbiuret. Aus viel Äther mikrokrySTALLIN. Zers.-Pkt. 102° (k. Th.).

0.0480 g Sbst.: 14.6 ccm N (22°, 747 mm, 50-proz. KOH).

C₅H₉O₄N₅. Ber. N 34.5. Gef. N 34.5.

¹⁵⁾ B. Kühn und Ed. Henschel, B. 21, 504 [1888], wobei den Verfassern bei Erwähnung der Hofmannschen Versuche ein leicht erkennbarer Irrtum unterlaufen ist.

¹⁶⁾ E. Fischer, B. 31, 3273 [1898].

ω -Acetyl- ω , *ms*, ω' -trimethyl-biuret: Aus 1 g Trimethyl-biuret und 1 ccm Acetylchlorid bei 100°. Schmp. etwa 165° (k. Th.).

0.0751 g Sbst.: 14.3 ccm N (15°, 753 mm).

$C_7H_{13}O_3N_3$. Ber. N 22.5. Gef. N 21.9.

Diese Acetylverbindung eignet sich weniger zur Charakterisierung des Trimethyl-biurets, da sie sich schlecht reinigen läßt. Mit Wasser zerfließt sie; in den meisten organischen Lösungsmitteln ist sie sehr leicht löslich; nur in Äther und Petroläther löst sie sich wenig.

Entsprechende Versuche, ω , *ms*, ω' -Triäthyl-biuret aus *symm.* Diäthyl-harnstoff und Äthylisocyanat zu erhalten, waren ergebnislos. Weder bei 100° noch bei 120 und 160° erfolgte Einwirkung; beim Anarbeiten wurde fast die gesamte Menge Diäthyl-harnstoff zurückerhalten.

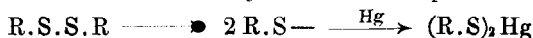
Breslau, Chem. Institut d. Universität.

317. Wilhelm Steinkopf und Siegfried Müller: Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Disulfide.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Dresden.]

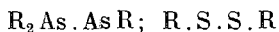
(Eingegangen am 3. Juli 1923.)

Bei seinen Untersuchungen über das Valenzproblem des Schwefels ist H. Lecher¹⁾ zu dem Schluß gekommen, daß Disulfide, wenigstens Diphenyldisulfid und *p, p'*-Bis-dimethylamino-diphenyldisulfid im Gegensatz zu ihren Formalanalogen, den Hexaaryl-äthanen und Tetraaryl-hydrazinen, keine oder doch keine nachweisbare Radikal-Dissoziation zeigen, und daß auch die Addition von Quecksilber an Disulfide unter Quecksilbermercaptid-Bildung am Disulfid-Molekül und nicht an einem durch Dissoziation entstandenen Radikal R.S— erfolgt, im Gegensatz zu der Annahme von v. Konek²⁾, der zwar eine Radikal-Dissoziation von Disulfiden an sich ebenfalls verneint, dieselbe jedoch im Falle der Reaktion von Quecksilber mit Antipyril- bzw. Homo-antipyrilidisulfid und ähnlichen Verbindungen unter dem Einfluß der chemischen Affinität des Quecksilbers zum Schwefel im ersten Augenblick annimmt, worauf dann sofort Zusammenschluß der Radikale mit dem Quecksilber entsprechend dem Schema:



erfolgen soll.

Wir haben im Anschluß an unsere Untersuchungen über die Reaktion zwischen Halogenalkylen und Kakodylen³⁾, als deren Formalanaloge die Disulfide ja ebenfalls angesehen werden können,



die Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethyl- und Diphenyldisulfid untersucht, und wenn Analogieschlüsse erlaubt sind, so werfen die erhaltenen Resultate auch etwas Licht auf die von Lecher und v. Konek durchgeführten Reaktionen.

Schon Davies⁴⁾ hat bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethyldisulfid die Bildung von Trimethyl-sulfoniumjodid beobachtet; daneben entsteht aber, was jenem entgangen ist, schon in der Kälte

1) B. 48, 524, 1425 [1915]; 53, 577 [1920]. 2) B. 53, 1666 [1920].

3) Steinkopf u. Schwen, B. 54, 1437 [1921]. 4) B. 24, 3548 [1891].