

## 5.) Kondensation von Benzylrhodanid mit Chloral.

8 g Benzylrhodanid werden wie bei 1a) mit 4 g Chloral kondensiert und ergeben 11.5 g (95% d.Th.) eines unreinen Rohprodukts, das nach dem Umkristallisieren aus Äthylenbromid bei 208° schmilzt.

$C_{18}H_{17}O_2N_2Cl_3S_2$  (473.5) Ber. C 47.73 H 3.59 Cl 22.49  
Gef. .. 47.60, 47.81 .. 3.94, 3.89 .. 21.72, 21.50.

## 6.) Thiocarbamidsäure-S-phenylester aus Phenylrhodanid.

Zu 26 g Phenylrhodanid wurden unter Rühren und Eiskühlung 42 ccm konz. Schwefelsäure im Verlauf einer Stunde zugetropft. Dann wurde 7 Stdn. weitergerührt, über Nacht im Eisschrank aufbewahrt und alsdann auf zerstoßenes Eis gegossen. Nun wurde mit Methylenechlorid aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand (26 g) erstarnte beim Erkalten zu einem dicken Krystallbrei. Dieser wurde in Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt. Fettige Krystalle vom Schmp. 96—97°; Schmp. des Thiocarbamidsäure-S-phenylesters nach der Literatur 96—98°. Gibt mit Silbernitrat in alkohol. Lösung eine weiße, voluminöse Fällung, die beim Stehen gelb wird.

$C_8H_7ONS$  (153.2) Ber. N 9.14 Gef. N 9.37, 9.50.

72. Walter Lorenz: Über die Darstellung von  $\alpha\alpha$ -Bis-[4-nitro-phenyl]-äthanen.

[Aus dem Pflanzenschutz-Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Werk Wuppertal-Elberfeld.]

(Eingegangen am 16. Mai 1948.)

Durch Nitrierung mit Salpetersäure erhält man aus  $\beta\beta\beta$ -Trichlor- $\alpha\alpha$ -diphenyl-äthan  $\beta\beta\beta$ -Trichlor- $\alpha\alpha$ -bis-[4-nitro-phenyl]-äthan. Auf die gleiche Weise sind ähnliche Verbindungen zugänglich. Eine Reihe in der Äthan-Gruppe veränderter  $\alpha\alpha$ -Bis-[4-nitro-phenyl]-äthane werden beschrieben. Nur das  $\beta\beta\beta$ -Trichlor- $\alpha\alpha$ -bis-[4-nitro-phenyl]-äthan zeigte bei der chemotherapeutischen Prüfung an der mit Rickettsia mooseri infizierten Maus deutliche Wirkung.

Die Anregung zu vorliegender Arbeit, die bereits 1944 im hiesigen Laboratorium durchgeführt wurde, gab ursprünglich die Frage, ob das dem „Gesarol“ oder „DDT“ (I) entsprechende Diamino-Derivat, das  $\beta\beta\beta$ -Trichlor- $\alpha\alpha$ -bis-[4-amino-phenyl]-äthan (II) chemotherapeutisch wirksam ist. Hierfür stellte ich das bis dahin unbekannte  $\beta\beta\beta$ -Trichlor- $\alpha\alpha$ -bis-[4-nitro-phenyl]-äthan (III) als Vorprodukt her.



I: R = Cl II: R = NH<sub>2</sub> III: R = NO<sub>2</sub>

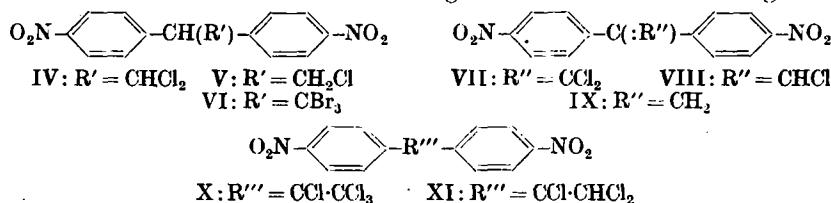
Diese Verbindung wurde unter anderem auch M. Bock und W. Kikuth zur chemotherapeutischen Prüfung übergeben. Diese fanden<sup>1,2)</sup> sie bei der Rickettsia mooseri-Infektion der Maus wirksam. Nach ihren Versuchen wurden noch 0.02 g  $\beta\beta\beta$ -Trichlor- $\alpha\alpha$ -bis-[4-nitro-phenyl]-äthan pro 20 g Maus sowohl in Suspension wie auch in öiger Lösung bei einmaliger subcutaner oder oraler Darreichung ohne Schädigung vertragen und 0.005 g waren noch wirksam, d.h. bei dieser Dosierung blieben die behandelten Tiere am 10. Tag nach der Infektion in größerer Zahl am Leben als die unbehandelten Kontrolltiere. Gegenüber dem nach W. Kikuth und I. Schilling<sup>3)</sup> ebenfalls gegen Rickettsia mooseri wirk-

<sup>1)</sup> Vergl. Office of the Publication Board, Department of Commerce, Report Nr. 248, S. 63. <sup>2)</sup> Klin. Wschr. (im Druck).

<sup>3)</sup> Zentralbl. f. Bakt., Parasitenk. u. Infekt.-Krankh., I. Abteil., Orig. 151, 293 [1944].

samen Methylenblau zeichnete sich die Verbindung durch geringere Giftigkeit aus, indem Dosen, die noch Wirkungen hervorriefen, zu keinerlei Schädigungen führten. Eine an anderer Stelle durchgeführte Untersuchung ergab, daß mit dem Ersatz der *p*-ständigen Chloratome im „Gesarol“ oder „DDT“ durch Nitrogruppen die kontakt-insekticide Wirkung verlorengegangen ist.

Durch die erwähnte Beobachtung von Bock und Kikuth wurde meine Arbeit in eine andere Richtung gelenkt und erweitert. Im Bestreben, die Gesetzmäßigkeiten der Wirkung gegen Rickettsia mooseri abzugrenzen, wurde eine Reihe ähnlicher Verbindungen hergestellt<sup>4)</sup>, die im Versuchsteil beschrieben und in der folgenden Übersicht zusammengestellt sind. Vorweggenommen sei, daß keiner dieser Stoffe eine Wirkung bei Rickettsia mooseri zeigte.



In der amerikanischen Literatur sind neuerdings Arbeiten verschiedener Forscher (A. Burger, E. Graef und M. S. Bailly<sup>5)</sup>, S. Kirkwood, P. H. Phillips und E. McCoy<sup>6)</sup> und S. Kirkwood und P. H. Phillips<sup>7)</sup>) erschienen, die die Versuchsergebnisse von M. Bock und W. Kikuth zitieren und sich mit der Umwandlung der Dinitroverbindung III in die Diaminoverbindung II beschäftigen. Kirkwood und Phillips stellten das  $\beta\beta\beta$ -Trichlor- $\alpha\alpha$ -bis-[4-amino-phenyl]-äthan (II) durch katalytische Reduktion der Dinitroverbindung III mit Hilfe von Raney-Nickel dar und fanden mit McCoy, daß es u.a. das Wachstum von Myobacterium tuberculosis bei einer Konzentration von 1 : 100000 vollständig hemmt.

Von den Verbindungen III—XI waren in der älteren Literatur nur IV<sup>8)</sup> und VII<sup>9)</sup> beschrieben. Da Kirkwood und Phillips<sup>7)</sup> sich in ihrer Veröffentlichung hinsichtlich der Nitroverbindungen auf die Derivate III und VII beschränken, soll im folgenden über die substituierten  $\alpha\alpha$ -Bis-[4-nitro-phenyl]-äthane zusammenfassend berichtet werden.

Die Verbindungen III—VI, die Derivate des  $\alpha\alpha$ -Bis-[4-nitro-phenyl]-äthans sind, wurden durch Nitrierung, meist mit rauchender Salpetersäure, bei tiefer Temperatur dargestellt. Sie zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit in Alkoholen und hervorragendes Krystallisationsvermögen aus.

Die Verbindungen VII—IX ( $\alpha\alpha$ -Bis-[4-nitro-phenyl]-äthylen-Derivate) sind sowohl durch Nitrierung des  $\beta\beta$ -Dichlor- $\alpha\alpha$ -diphenyl-äthylens als auch durch Chlorwasserstoff-Abspaltung mittels alkoholischen Alkalien aus den entsprechenden, bereits nitrierten Äthan-Derivaten zugänglich. Ich fand, daß diese Chlorwasserstoff-Abspaltung leicht und nahezu quantitativ auch mit Hilfe von Kaliumpermanganat in Aceton durchgeführt werden kann.

Die Verbindungen X und XI ( $\alpha\alpha$ -Bis-[4-nitro-phenyl]- $\alpha$ -chlor-äthan-Derivate) sind aus den entsprechenden, chlorierten Äthan-Derivaten durch Nitrie-

<sup>4)</sup> Fiat-Reviews, Bd. Chemotherapy (im Druck).

<sup>5)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 68, 1725 [1946].

<sup>6)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 68, 2405 [1946].

<sup>7)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 69, 934 [1947].

<sup>8)</sup> W. P. Buttenberg, A. 279, 325 [1894].

<sup>9)</sup> K. Lange u. A. Zufall, A. 271, 1 [1898]; Dtsch. Reichs-Pat. 58360 (Frdl. Teer-farb.-Fabrikat. 3, 78).

rung mit Salpetersäure erhältlich. Der umgekehrte Weg, sie aus den nitrierten Äthylen-Derivaten durch Chlorierung zu erhalten, scheitert, da sie sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit kaum noch chlorieren lassen.

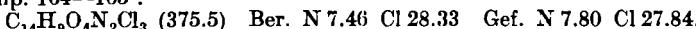
Für die Darstellung des  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-nitro-phenyl]-äthan (III), die anfänglich mit rauchender Salpetersäure (d 1.52) vorgenommen wurde, ist die Anwendung von Salpetersäure der Dichte 1.4—1.5 ohne Beeinträchtigung der Ausbeute völlig ausreichend. Die Isolierung dieser Dinitroverbindung bereitete zunächst Schwierigkeiten; ihre Darstellungsweise und Aufarbeitung, die sich auch bei anderen Nitrierungen dieser Reihe bewährt haben, werden daher im Versuchsteil ausführlich beschrieben.

Es war vorauszusehen, daß die Nitrierung nicht einheitlich verläuft; als Nebenprodukt wurde  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -[3-nitro-phenyl]- $\alpha$ -[4-nitro-phenyl]-äthan isoliert. Der oxydative Abbau dieser Verbindung mit Kaliumpermanganat führte über das entsprechende  $\beta,\beta$ -Dichlor-äthylen-Derivat zu 3.4'-Dinitrobenzophenon vom Schmp. 171° (Literatur<sup>10</sup>): 175°.

Weitere Versuche, ein Stellungsisomeres des  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-nitro-phenyl]-äthans darzustellen, waren erfolglos. Die Kondensation von Chloral und Nitrobenzol mit Oleum<sup>11</sup>) gelang nicht. Diese Umsetzung sollte nach den Substitutionsregeln zum  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[3-nitro-phenyl]-äthan führen. 3-Nitro-Verbindungen, die aber in 4-Stellung noch weitere Substituenten, wie Chlor<sup>12</sup>) oder Oxy-Gruppen<sup>13</sup>) enthalten, sind bekannt. Auch sie zeigen in keinem Falle einen therapeutischen Effekt bei Fleckfieber.

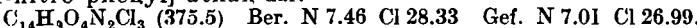
### Beschreibung der Versuche.

$\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-nitro-phenyl]-äthan (III): 150 g fein gepulvertes  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -diphenyl-äthan<sup>14</sup>) (Schmp. 64°) werden im Verlauf von 2—3 Std. unter Röhren bei —5 bis —10° (Eis-Kochsalz-Mischung) in 250 ccm Salpetersäure (d 1.5) eingetragen. Das Trichlor-diphenyl-äthan löst sich unter beträchtlicher Wärmetönung zunächst völlig auf. Sind etwa  $\frac{3}{4}$  der Gesamtmenge eingetragen, löst sich die Verbindung wesentlich schlechter in der Salpetersäure, obgleich bei jedem Zusatz noch eine deutliche Temperaturhöhung feststellbar ist. Nach dem Eintragen der gesamten Menge läßt man noch etwa  $\frac{1}{4}$  Stde. bei —10° röhren und entfernt dann die Eis-Kochsalz-Mischung. Im Verlauf einer Stunde erwärmt sich die Mischung auf Zimmertemperatur und bildet eine Lösung. Man gießt unter Röhren auf 2 kg Eiswasser, wobei das  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-nitro-phenyl]-äthan als gelbliche Masse ausfällt. Man saugt dann ab, wäscht nahezu säurefrei und nimmt das scharf abgesaugte Produkt mit Äther auf, wobei sich alles unter Abscheidung einer reichlichen Menge Wasser löst. Nach geraumer Zeit krystallisiert das  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-nitro-phenyl]-äthan in blaßgelben Nadeln aus, während die Nebenprodukte gelöst bleiben; nach 4—5 Std. saugt man ab und wäscht mit Äther nach; Ausb. 37% d.Theorie; aus Butanol gelbe, schwachglänzende Nadelchen vom Schmp. 164—165°.



Sehr leicht löslich in Essigester, Chloroform und Aceton, schwerer in Alkoholen, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton wurden 4-Nitro-benzoësäure vom Schmp. 238° und 4.4'-Dinitro-benzophenon vom Schmp. 188—189° erhalten.

Aus dem Äther krystallisieren nach längerem Stehenlassen noch 54 g eines Stoffs aus, der aus Alkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt umgelöst bei 125° schmilzt; er ist in Alkohol viel leichter löslich als III und stellt das  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -[3-nitro-phenyl]- $\alpha$ -[4-nitro-phenyl]-äthan dar.



<sup>10</sup>) L. Gattermann u. H. Rüdt, B. 27, 2294 [1894].

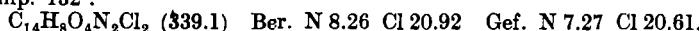
<sup>11</sup>) Dtsch. Reichs-Pat. 741661.

<sup>12</sup>) O. Zeidler, B. 7, 1184 [1874].

<sup>13</sup>) K. Elbs u. O. Hörmann, Journ. prakt. Chem. [2] 39, 500 [1899]; K. Elbs, Journ. prakt. Chem. [2] 47, 44—79 [1893].

<sup>14</sup>) A. Baeyer, B. 5, 1098 [1872].

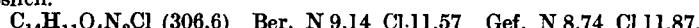
Durch Chlorwasserstoff-Abspaltung erhält man hieraus mit Hilfe von Kaliumpermanganat in Aceton  $\beta$ . $\beta$ -Dichlor- $\alpha$ . $\alpha$ -[4-nitro-phenyl]- $\alpha$ .[4-nitro-phenyl]-äthylen vom Schmp. 132°.



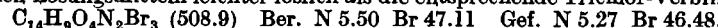
Nach energischer Oxydation mit Permanganat isoliert man 3.4'-Dinitro-benzophenon vom Schmp. 171° (Literatur<sup>10</sup>): 175°.

$\beta$ . $\beta$ -Dichlor- $\alpha$ . $\alpha$ -bis-[4-nitro-phenyl]-äthan (IV) ist nach W. P. Buttenberg<sup>15</sup>) durch Nitrierung des  $\beta$ . $\beta$ -Dichlor- $\alpha$ . $\alpha$ -diphenyl-äthans zugänglich. Schmp. 178 bis 179°; Ausb. 68—70% d.Theorie.

$\beta$ -Chlor- $\alpha$ . $\alpha$ -bis-[4-nitro-phenyl]-äthan (V): 100 g  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ . $\alpha$ -diphenyl-äthan<sup>16</sup>) gibt man bei -10° zu 250 ccm rauchender Salpetersäure. Nach der Nitrierung gießt man auf Eiswasser, trennt die währ. Lösung vom Öl und nimmt dieses mit Äther auf. Den Rest der Säure stumpft man mit Hydrogencarbonat-Lösung ab; nach kurzer Zeit beginnt die Nitro-Verbindung auszukristallisieren. Aus Eisessig blaßgelbe Prismen vom Schmp. 142—143°; Ausb. 18% d.Theorie. Die Verbindung ist in Äthylalkohol sehr schwer löslich.



$\beta$ . $\beta$ . $\beta$ -Tribrom- $\alpha$ . $\alpha$ -bis-[4-nitro-phenyl]-äthan (VI): Die Darstellung erfolgt wie bei der Trichlor-Verbindung III aus der entsprechenden Tribrom-Verbindung<sup>17</sup>). Aus Alkohol blaßgelbliche Krystalle vom Schmp. 129—130°; Ausb. 39% d.Theorie. In allen organischen Lösungsmitteln leichter löslich als die entsprechende Trichlor-Verbindung.



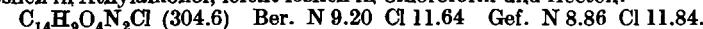
$\beta$ . $\beta$ -Dichlor- $\alpha$ . $\alpha$ -bis-[4-nitro-phenyl]-äthylen (VII): a) 100 g  $\beta$ . $\beta$ -Dichlor- $\alpha$ . $\alpha$ -diphenyl-äthylen<sup>18</sup>) werden bei -5° unter Rühren im Verlauf von 1½ Stdn. in 250 ccm rauchende Salpetersäure (d 1.52) eingetragen; die Reaktionswärme ist erheblich. Nach dem Eintragen läßt man das Gemisch sich auf 5° erwärmen, saugt den Niederschlag scharf ab und wäscht ihn mit Wasser säurefrei aus. Nach dem Auskochen mit Alkohol erhält man die Verbindung VII als blaßgelbes, nahezu reines Krystallpulver. Aus Eisessig blaßgelbe Prismen vom Schmp. 172°. Durch Eingießen des Filtrats in Wasser erhält man eine weitere Menge, die man wiederholt mit reichlich Alkohol auskocht. Gesamt-ausb. 59% d.Theorie.



b) 12.5 g  $\beta$ . $\beta$ . $\beta$ -Trichlor- $\alpha$ . $\alpha$ -bis-[4-nitro-phenyl]-äthan werden in 300 ccm Aceton gelöst und mit 9.3 g feinstgepulvertem Kaliumpermanganat bei 40° gerührt, bis Entfärbung eingetreten ist. Das Mangandioxyd wird abgesaugt und das Filtrat eingeengt. Aus Eisessig fast farblose, derbe Prismen vom Schmp. 172°; ein Misch-Schmelzpunkt mit der nach a) gewonnenen Verbindung zeigte keine Erniedrigung. Ausb. 88% d.Th.; sehr schwer löslich in Alkohol.



$\beta$ -Chlor- $\alpha$ . $\alpha$ -bis-[4-nitro-phenyl]-äthylen (VIII): Die Verbindung konnte von Buttenberg<sup>15</sup>) nicht erhalten werden. 11.3 g  $\beta$ . $\beta$ -Dichlor- $\alpha$ . $\alpha$ -bis-[4-nitro-phenyl]-äthan werden in wenig Aceton gelöst und mit 7.1 g Kaliumpermanganat in 250 ccm Aceton durch 2-stdg. Kochen unter Rückfluß oxydiert. Nach dem Abtrennen des Mangandioxyds wird das Lösungsmittel verdampft. Der Rückstand wird allmählich krystallin; Ausb. quantitativ. Aus Eisessig goldgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 146—147°; fast unlöslich in Äthylalkohol, leicht löslich in Chloroform und Aceton.



Die Verbindung wird auch durch Abspaltung von Chlorwasserstoff mit alkohol. Kalilauge aus  $\beta$ . $\beta$ -Dichlor- $\alpha$ . $\alpha$ -bis-[4-nitro-phenyl]-äthan (IV) erhalten.

$\alpha$ . $\alpha$ -Bis-[4-nitro-phenyl]-äthylen (IX): 6 g  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ . $\alpha$ -bis-[4-nitro-phenyl]-äthan (V) werden in 150 ccm Aceton gelöst und mit 5 g feingepulvertem Kaliumpermanganat unter Rückfluß gekocht. Nach 1½ Stdn. ist Entfärbung eingetreten; es wird vom Mangandioxyd abgesaugt und das Aceton verdampft. Der Rückstand (5.5 g) krystallisiert aus Essigester in orangefarbenen Blättchen, die sich beim Stehen zu derben Krystallen zusammenlagern; Schmp. 173°. In Alkohol sehr schwer löslich, etwas leichter in Eisessig und Essigester.



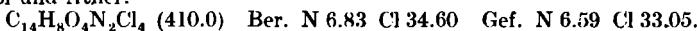
<sup>15</sup>) A. 279, 325 [1894].

<sup>16</sup>) E. Hepp, B. 6, 1439 [1873]; 7, 1409 [1879].

<sup>17</sup>) G. Goldschmidt, B. 6, 985 [1873].

<sup>18</sup>) A. Baeyer, B. 6, 223 [1873].

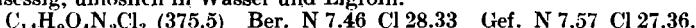
$\alpha.\beta.\beta.\beta$ -Tetrachlor- $\alpha.\alpha$ -bis-[4-nitro-phenyl]-äthan (X): 25 g  $\alpha.\beta.\beta.\beta$ -Tetrachlor- $\alpha.\alpha$ -diphenyl-äthan<sup>19)</sup> (Schmp. 87—88°) werden in 75 ccm rauchender Salpetersäure bei —10 bis —5° nitriert. Man röhrt 1 Stde. bei Zimmertemperatur und gießt auf 250 ccm Eiswasser. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, säurefrei gewaschen und mit wenig Äther aufgenommen. Nach kurzer Zeit erfolgt Auskristallisation. Ausb. 66% d.Th.; Schmp. aus Eisessig 139—140°. Sehr leicht löslich in Benzol, Essigester und Acetonitril, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther.



$\alpha.\beta.\beta$ -Trichlor- $\alpha.\alpha$ -diphenyl-äthan: 44 g  $\beta$ -Chlor- $\alpha.\alpha$ -diphenyl-äthylen<sup>15)</sup> wurden in 250 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Röhren und gelegentlichem Kühlen Chlor eingeleitet, bis die Lösung gelb geworden war. Es wurde 12 Stdn. verschlossen stehengelassen; überschüss. Chlor war dann noch vorhanden. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein Öl, das rasch krystallisierte. Aus Ligroin farblose, derbe Krystalle vom Schmp. 77°. Ausb. 93% d.Th.; leicht löslich in Äthanol und Petroläther, weniger in Methanol.



$\alpha.\beta.\beta$ -Trichlor- $\alpha.\alpha$ -bis-[4-nitro-phenyl]-äthan (XI): 100 g  $\alpha.\beta.\beta$ -Trichlor- $\alpha.\alpha$ -diphenyl-äthan werden wie beschrieben in 250 ccm rauchender Salpetersäure nitriert; die Aufarbeitung erfolgt wie oben. Aus viel Alkohol gelbliche Krystalle vom Schmp. 128—129°. Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Methyl- und Äthylalkohol und in Eisessig, unlöslich in Wasser und Ligroin.



### 73. Hellmut Bredereck und Ernst Reif: Über tritylsubstituierte Carbodiimide.

[Aus dem Institut für Organische Chemie u. Biochemie der Universität Jena.]

(Eingegangen aus Heidenheim/Brenz am 5. Mai 1947.)

Arbeiten mit tritylsubstituierten Harnstoffen, die mit anderer Zielrichtung unternommen wurden, gaben Veranlassung zur Herstellung tritylsubstituierter Carbodiimide. Ditritylcarbodiimid und Monotritylcarbodiimid (Tritylcyanamid) wurden nach mehreren Verfahren gewonnen, insbesondere aus Cyanamid und Tritychlorid, wodurch erstmals ein Carbodiimid aus Cyanamid zugänglich wurde. Während es gelang, einige Alkyl- und Aryltritylcarbodiimide herzustellen, konnte ein Acyltritylcarbodiimid nicht gewonnen werden. Ditritylcarbodiimid gibt in träger Reaktion in Benzol mit Eisessig lediglich den Übergang in Ditritylharnstoff, während die sonstigen Anlagerungsreaktionen von Carbodiimiden nicht eintreten; es zeigt in seinem Verhalten Ähnlichkeit mit Hexaphenylbutin. Ein Ersatz einer Trityl-Gruppe durch einen anderen Rest (Allyl, Benzyl, Phenyl) führt zu einer Erhöhung der Anlagerungsgeschwindigkeit. Durch Darstellung von Phenyltritylcyanamid bzw. Phenyltritylcarbodiimid und Benzyltritylcyanamid bzw. Benzyltritylcarbodiimid konnten 2 Isomerenpaare der Carbodiimid- bzw. Cyanamidreihe gewonnen werden.

Wie in einer späteren Arbeit<sup>1)</sup> dargelegt werden wird, erhält man beim „Umkristallisieren“ des *N,N'*-Ditrityl-harnstoffs aus Essigsäureanhydrid neben einer bei 208° schmelzenden Krystall-Modifikation des Ditritylharnstoffs aus der Mutterlauge 2 weitere Verbindungen, von denen die eine bei 214°, die andere bei 210° schmilzt. Der Wunsch nach Aufklärung der Zusammensetzung dieser beiden Verbindungen gab den Anlaß zu dieser Arbeit. Die Elementar-

<sup>19)</sup> H. Biltz, A. 296, 265 [1897].

<sup>1)</sup> Erscheint in der gleichen Zeitschrift.