umschlag, sobald auf ein Molekül Cyanursäure ein Molekül Kalihydrat verbraucht worden ist.

Diese Bestimmungen wurden durch Cand. chem. F. Ferrari ausgeführt, welcher mir überhaupt bei Ausführung eines grossen Theiles der vorstehenden Untersuchung in dankenswerthester Weise behülflich gewesen ist.

II. Acetyl- und Benzoylbiuret,

von A. Ostrogovich.

Bei Fortsetzung meiner Untersuchungen über Einwirkung von Harnstoff auf Acetylurethan¹⁾ habe ich eine wohlkrystallisirte Verbindung erhalten, welche die Zusammensetzung des Acetylbiurets zeigte, sich auch wie ein solches verhielt und nach der Gleichung:

entstanden sein konnte. Zum Vergleich wurde versucht diese Verbindung, mittelst Acetylchlorid, direct aus Biuret darzustellen.

4 g entwässertes Biuret und 5 ccm Acetylchlorid wurden sechs Stunden lang im Einschlussrohre auf 100° erhitzt. Das Rohr enthielt viel Salzsäuregas und etwa 4,5 g einer farblosen Substanz. Diese wurde zuerst mit kaltem Alkohol gewaschen, dann aus Essigäther und schliesslich aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt etwa 75 pC. der berechneten Menge.

Die Verbindung krystallisirt in perlmutterglänzenden, abgeplatteten Nadeln und schmilzt bei 193—193,5°. Sie ist sehr löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol und in Essigäther und sehr wenig in Aether. Die Lösungen geben keine Biuretreaction mehr. Bei längerem Kochen der wässrigen oder der alkoholischen Lösung tritt allmählich Zersetzung ein;

¹⁾ A. Ostrogovich, diese Annalen **288**, 318.

rascher und vollständiger beim Kochen mit verdünnter Salzsäure. Die Lösung giebt dann die Biuretreaction.

Die Analysenwerthe entsprechen der Formel

	Berechnet	Gefunden
C	33,10	33,25
H	4,82	5,19
N	28,96	28,92

Bei dem Versuche dieselbe Verbindung durch Einwirkung von Ammoniak auf *Acetylallophansäureäther*²⁾ zu bereiten, wurden folgende Resultate erzielt:

Ein Gramm des Aethers, gelöst in 10 ccm starken alkoholischen Ammoniaks, wurde neun bis zehn Stunden in geschlossenem Rohre auf 40—50° erwärmt. Beim Erkalten scheiden sich grosse weisse Nadeln aus, welche bei 191—192° schmelzen, mit Alkohol und Schwefelsäure erhitzt keinen Essigäther mehr geben, aber bei 100° mit Ammoniak behandelt sich in Biuret verwandeln. Die Nadeln bestehen hiernach aus Allophansäureäther:

	Berechnet	Gefunden
N	21,21	21,28

Die von den Nadeln getrennte ammoniakalische Lösung giebt beim Eindunsten noch etwas Allophansäureäther und schliesslich Acetamid. Letzteres wurde durch Kochen der wässrigen Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd in die beim Abkühlen sich ausscheidenden, weissen, bei 194—195° schmelzenden Nadeln von Quecksilberacetamid übergeführt.

Wirkt alkoholisches oder auch concentrirtes wässriges Ammoniak, nicht bei etwa 50°, sondern bei 100° auf Acetylallophansäureäther ein, so entsteht unmittelbar Biuret und Acetamid, welche durch Aether leicht getrennt werden können.

²⁾ M. Seidel, Journ. f. pract. Chem. [2] **32**, 273.

Benzoylbiuret.

2 g Biuret und 2,3 ccm Benzoylchlorid wurden etwa drei Stunden lang im Einschlussrohre auf 130—135° erhitzt. Die Röhre enthält viel Salzsäuregas und eine sehr harte, weisse Masse, welche man durch Digestion mit Alkohol aufweicht. Der Alkohol zieht etwas Biuret und Benzamid aus. Letzteres wurde durch Aether von ersterem getrennt und in Quecksilberbenzamid übergeführt. Der Schmelzpunkt desselben, sowie auch derjenige eines im Laboratorium befindlichen Präparates, wurde bei 228—229° gefunden. In der Literatur findet sich die Angabe von 222—224° (vielleicht ohne Correction³).

Der durch kalten Alkohol von Biuret und Benzamid befreite Röhreninhalt wurde aus viel kochendem Alkohol umkrystallisirt, welcher beim Erkalten die Verbindung in aus mikroskopischen Nadeln zusammengesetzten farblosen Flocken absetzt. Eine weitere geringe Menge erhält man beim theilweisen Abdampfen des Alkohols, während die letzten Mutterlaugen nur Benzamid, gemengt mit etwas *Cyanursäure*, ergeben.

Die Krystallflocken werden aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt, worin sie noch weniger löslich sind als in Alkohol. Man erhält in dieser Weise ein farbloses Krystallpulver, welches unter Zersetzung bei 228 — 230° schmilzt, keine Biuretreaction mehr giebt, aber beim Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure Benzoëäther entstehen lässt. Die Ausbeute beträgt 65,70 pC. der berechneten Menge.

Die Stickstoffbestimmung entspricht der Formel:

Benzoylbiuret ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, selbst beim Kochen, nur sehr wenig löslich. Es widersteht

³⁾ A. Oppenheim, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 1392.

auch der verdünnten Salzsäure, aber von kochender concentrirter Säure wird es in seine Constituenten zersetzt.

Bei 130—135°, der Temperatur, bei welcher ich das Benzoylchlorid auf Biuret einwirken liess, ist das Benzoylbiuret noch sehr stabil. Es ist daher wahrscheinlich, dass die aufgefundene Cyanursäure nach folgender Reaction entsteht:

Andererseits entsteht eine geringe Menge von Cyanursäure, wenn Benzoylbiuret einige Zeit geschmolzen erhalten wird.

Wenn *Benzoylallophansäureäther*⁴⁾ mit concentrirtem alkoholischem oder wässrigem Ammoniak 12—14 Stunden lang auf 40—50° erwärmt wird, so erfolgt, ähnlich wie bei dem Acetylallophansäureäther, Zersetzung in Allophansäureäther und in Benzamid, welche durch Alkohol getrennt wurden. Erfolgt die Einwirkung bei 100°, dann bildet sich Biuret und Benzamid, welche durch kochenden Aether glatt von einander getrennt werden können.

⁴⁾ v. Pechmann und Vanino, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2383.

(Geschlossen am 28. April 1896.)