

in zugeschmolzener Röhre dagegen geht die Reaction besonders mit dem Nitroamidophenol bis zur vollständigen Zerstörung. Ein Gemenge von Nitrophenylendiamin und metallischem Zinn löste sich in concentrirter Salzsäure, unter heftiger Einwirkung, zu einer Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoff gefällt, dann filtrirt und eingedampft, einen an der Luft weinroth gefärbten Rückstand lieferte, dessen Hauptbestandtheil indessen Salmiak war.

Ich habe mich auch mit der Reaction des Chlorecyans auf das Phenylendiamin beschäftigt, indem ich die von Hrn. Hofmann für die Darstellung des Melanilins eingeschlagene Methode befolgte¹⁾. Bei dieser Einwirkung erwärmt sich das Phenylendiamin und geht schliesslich in eine caramelbraune durchsichtige Substanz über, welche in Wasser vollkommen löslich ist. Mit Aetznatron behandelt scheidet diese Lösung eine dunkel gefärbte ölige Base ab, welche etwas löslich in Wasser und in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbar ist.

Mit Salzsäure lieferte diese Base eine dunkle krystallinische Masse, welche mit Alkohol ausgewaschen und dann aus Wasser umkrystallisirt in reinem Zustande erhalten werden kann. Die Analyse des Salzes, über welche ich der Gesellschaft später berichten werde, deutet an, dass hier in der That eine dem Melanilin analoge Phenylenbase vorliegt.

363. O. Klusemann: Ueber die Phenylenoxaminsäure.

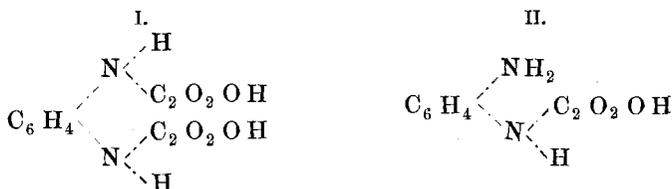
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXVIII.)

Der Güte des Hrn. Prof. Hofmann verdanke ich eine grössere Menge des aus der Weiler'schen Fabrik stammenden Phenylendiamins, mit welchem folgende Versuche angestellt wurden.

Phenylendiamin wurde in Gegenwart von Alkohol mit Oxalsäure behandelt, indem man das Gemenge 5—6 Stunden lang im Sieden erhielt. In diesem Falle bildete sich ein schwammiger, weisser Körper, welcher sich durch kaltes Wasser in zwei Verbindungen, eine leicht lösliche und eine sehr schwer lösliche, scheiden liess. Ersterer erwies sich alsbald durch seine Reactionen als das oxalsaure Salz des Phenylendiamins; der zweite besteht, wie die folgenden Versuche zeigen, aus der Oxaminsäure des Phenylendiamins. Obwohl selbst in siedendem Wasser nur wenig löslich, lässt er sich doch aus demselben umkrystallisiren und beim Erkalten scheidet er sich in schwach roth gefärbten Nadeln ab. Der schwer lösliche Körper verbindet sich ausserordentlich leicht mit den Alkalien zu löslichen Salzen, aus denen,

¹⁾ Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXVII, 129.

wenn sie mit einer Säure versetzt werden, die ursprüngliche Substanz wieder angefällt wird. Eine saure, durch Wasseraustritt aus dem oxalsauren Salz entstandene Verbindung könnte, je nachdem sie aus dem primären oder sekundären Salze gebildet wird, nach folgenden Formeln zusammengesetzt sein:



Die Analyse entschied für die Formel II., und zwar durch folgende Zahlen:

	Theorie.		Versuch.
C ₈	96	53.34	53.03
H ₈	8	4.44	4.67
N ₂	28	15.56	16.30
O ₃	48	26.66	—
	180	100.00.	

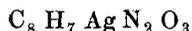
Die Phenylenoxaminsäure kann auch durch längeres Kochen einer Lösung von oxalsaurem Phenylendiamin erhalten werden.

Eine bedeutend bessere Ausbeute, als nach dem oben angegebenen Verfahren, wird erhalten, wenn man eine Lösung von Phenylendiamin allmählich in eine siedende Oxalsäurelösung einträgt.

Die Phenylenoxaminsäure krystallisirt in feinen, büschelförmig gruppirten Nadelchen, welche einen Stich in's Röthliche besitzt. Die Krystalle schmelzen erst bei ganz hoher Temperatur unter Verkohlung.

Die Säure löst sich leicht in Ammoniak. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Verdunsten schwach gelb gefärbte Krystalle aus, welche in reinem Wasser schwer, in etwas alkalischem Wasser leicht löslich sind.

Aus der Lösung des Ammoniaksalzes erhält man durch Versetzen mit Silbernitrat ein gelblich weisses Silbersalz. Aus heisser Lösung scheidet sich dieses Salz in schönen, langen Nadeln ab, ebenso aus der heissen, gesättigten Lösung der Phenylenoxaminsäure. Dasselbe löst sich in Ammoniak und wird durch Salpetersäure wieder ausgeschieden. Seine Zusammensetzung ist durch die Formel:



ausgedrückt.

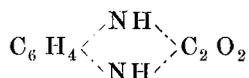
Gefunden wurden 37.60 pCt. Silber, die Theorie verlangt 37.63 pCt.

Das Silbersalz der Phenylenoxaminsäure, einer Temperatur von 120° ausgesetzt, schwärzt sich, ohne Gewichtsverlust zu erleiden; bei 170° wird es vollkommen metallgrün, indem Kohlensäure und Kohlenoxyd

entweichen. Ich glaubte Anfangs, die zurückbleibende Substanz sei ein Körper von definirter Zusammensetzung; allein in verschiedenen Versuchen wurden wechselnde Silberprocente gefunden.

Noch habe ich, analog dem Silbersalz, auch noch das Kalksalz und das Bleisalz dargestellt, deren Analyse die von der Theorie angedeuteten Formeln bestätigt.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass ich auch den Oxal säureäther auf das Phenylendiamin habe einwirken lassen. Es entsteht eine gelbliche amorphe Substanz, welche sich in allen Lösungsmitteln unlöslich erwies, so dass sie einer Reinigung nicht unterworfen werden konnte. Die Analyse hat daher auch nur Annäherungswerthe ergeben, welche jedoch schon jetzt den Schluss erlauben, dass hier das Oxamid des Phenylendiamins:



vorliegt.

Bei der Einwirkung der Oxalsäure auf das Anilin bildet sich bekanntlich neben dem Phenyloxamid auch Phenylformamid. Ich habe bei meinen Versuchen vergeblich nach einer analogen Phenylenverbindung gesucht. Dieselbe scheint sich aber bei der Behandlung des Phenylendiamins mit Ameisensäure zu bilden, wenigstens habe ich auf diese Weise schön krystallisirte, von Phenylendiaminformiat wesentlich verschiedene Körper erhalten, mit deren Studium ich beschäftigt bin.

364. Robert Lussy: Ueber einige Derivate des Toluylendiamins.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXIX.)

Toluylenurethan.

In einer Abhandlung über aromatische Cyanate¹⁾ hat Hr. Prof. Hofmann gezeigt, dass man diese Körper auf eine sehr einfache Weise, nämlich durch Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure, aus den Urethanen erhalten kann.

Bisher hat man diese Reaction nur auf Monamine angewendet. Es schien von Interesse, entsprechende Versuche auch mit Diaminen anzustellen.

Ich habe zu dem Ende auf gepulvertes Toluylendiamin direct Chlorkohlensäureäther einwirken lassen, wobei unter starker Erwärmung alsbald eine Umsetzung vor sich ging. Nach beendigter Reaction wurde das Ganze in Wasser gelöst, aus welcher Lösung sich

¹⁾ Hofmann, diese Ber. III, 653.