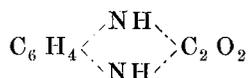


entweichen. Ich glaubte Anfangs, die zurückbleibende Substanz sei ein Körper von definirter Zusammensetzung; allein in verschiedenen Versuchen wurden wechselnde Silberprocente gefunden.

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.

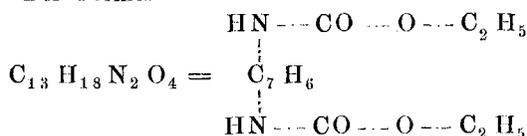
In einer Abhandlung über aromatische Cyanate¹⁾ hat Hr. Prof. Hofmann gezeigt, dass man diese Körper auf eine sehr einfache Weise, nämlich durch Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure, aus den Urethanen erhalten kann.

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.

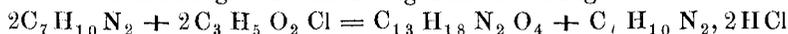
ein sehr schön krystallisirter Körper ausschied, den ich durch Behandeln mit Thierkohle und mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen rein erhalten konnte. Dieser Körper ist das Toluylenurethan; das nebenbei gebildete salzsaure Toluylendiamin, welches bekanntlich nur in ganz concentrirter Salzsäure unlöslich ist, bleibt in der Mutterlauge, und ist daher leicht von dem neugebildeten Urethan zu trennen. Der Formel



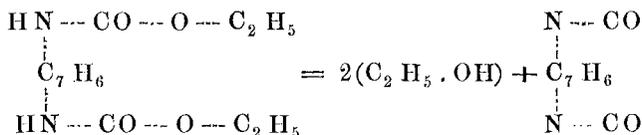
entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
C	58.64	58.37	58.39
H	6.80	7.03	6.82.

Die Umsetzung findet nach folgender Gleichung statt:



Das so erhaltene Toluylenurethan krystallisirt in blendend weissen, seideartig glänzenden Nadeln, die bei 137° schmelzen; der Körper ist auch in Aether löslich. Bei der Destillation für sich geht der grösste Theil desselben unzersetzt über, daneben bemerkt man aber den charakteristischen Geruch der Cyanate, indem sich ein Theil des Urethans in Toluylencyanat und Alkohol spaltet, offenbar nach der Gleichung:



Bei der Destillation des Toluylenurethans mit Phosphorsäureanhydrid erhielt ich eine ölartige Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen und dem furchtbaren, die Augen zu Thränen reizenden Geruch der Cyanate. Als ich sie zur Reinigung in etwas Aether löste, wurde die ganze Masse nach kurzer Zeit fest; es scheint hier also eine Polymerisation stattzufinden, ähnlich wie sie bei anderen Cyanaten beobachtet worden ist. Leider ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, eine grössere Quantität der Cyansäureverbindung zu erhalten, um dieselbe zu untersuchen, ich hoffe dies jedoch demnächst zu ermöglichen.

Toluylensulfoharnstoff.

Der Toluylenharnstoff ist von E. G. Strauss¹⁾ durch Einwirkung einer Lösung von Kaliumcyanat auf schwefelsaures Toluylen-

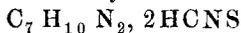
¹⁾ Strauss, Ann. Chem. Pharm. XLVIII, 157.

diamin erhalten worden. Es lag nahe, an Stelle des Kaliumcyanats das Kaliumsulfocyanat anzuwenden, um so einen geschwefelten Harnstoff zu erhalten, zumal dieser Weg in anderen Fällen mit Glück versucht worden war.

A. Arzruni¹⁾ hat auf diese Weise den Monoxybenzoylsulfoharnstoff erhalten, indem er eine Lösung von schwefelsaurer Amidobenzoësäure auf Kaliumsulfocyanat einwirken liess. Bei dieser Operation beobachtete er zunächst die Bildung des Sulfocyanats der Amidobenzoësäure, aus welchem er durch Erhitzen den geschwefelten Harnstoff gewann. Dieser hatte sich also in der Wärme durch Atomwanderung im Molecul aus dem Sulfocyanat gebildet.

Ganz ähnliche Erscheinungen beobachtete ich bei der Darstellung des geschwefelten Toluylharnstoffs, mit dem Unterschiede, dass sich hier die Umlagerung der Atome schon in der Kälte und nach ziemlich kurzer Frist vollzieht.

Eine concentrirte wässrige Lösung von schwefelsaurem Toluylendiamin ward mit einer Lösung der entsprechenden Menge von Kaliumsulfocyanat und zwar in der Wärme versetzt. Dieses Gemisch wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, und so das in Alkohol unlösliche Kaliumsulfat leicht von dem Uebrigen getrennt. Durch Behandeln mit Thierkohle liess sich dieses Filtrat leicht reinigen. Nach kurzer Zeit schon begann die Krystallisation, indem sehr schöne, vollkommen durchsichtige Prismen von ansehnlicher Grösse erschienen. Dieselben waren in Wasser sehr leicht löslich und erzeugten mit einem Tropfen Eisenchloridlösung sofort die prachtvollste rothe Färbung, welche als Reaction auf die Sulfocyanate bekannt ist. Unter diesen Umständen hatte sich also das schwefelcyanwasserstoffsaure Toluylendiamin



gebildet. Dieses Salz verwandelt sich aber schon nach kurzer Zeit, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur, in den geschwefelten Harnstoff, so dass eine nähere Untersuchung der schön krystallisirten Verbindung unmöglich ist.

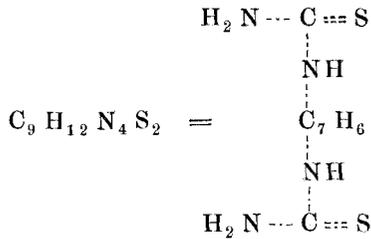
Wir begegnen hier der interessanten Thatsache, dass sich schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Wanderung der Atome im Molecul vollzieht, wie sie in der Regel erst bei höherer Temperatur, bei dem Schwefelcyanammonium, z. B. erst bei 160°, erfolgt.

Die Umbildung kann in diesem Falle leicht verfolgt werden, da sich die durchsichtigen Krystalle nach und nach mit einer weissen Schicht überziehen, welche immer weiter um sich greift, bis schliesslich die ganze Masse in ein weisses Krystallpulver verwandelt ist. Die Vollendung der Metamorphose lässt sich mittelst der Reaction

¹⁾ Arzruni, diese Ber. III, 406.

mit Eisenchlorid sehr leicht erkennen. Schon nach kurzer Zeit ist die Umlagerung fertig und alsdann keine Spur von Sulfoeyanat mehr zu entdecken.

Der neugebildete Körper ist in kaltem und heissem Wasser und auch in Aether durchaus unlöslich und löst sich nur spurenweise in siedendem, absolutem Alkohol. Dagegen löst er sich ziemlich leicht in heissem Eisessig, aus welcher Lösung er durch Wasser wieder ausgeschieden wird. So dargestellt, bildet er ein weisses Krystallpulver, welches bei 218^o schmilzt. Auf diese Weise kann das Product leicht für die Analyse gereinigt werden. Die Analyse führte, wie zu erwarten stand, zu der Formel:



Theorie.		Versuch.		
		I.	II.	III.
C ₉	108	45.00	—	—
H ₁₂	12	5.00	—	—
N ₄	56	23.33	—	—
S ₂	64	26.66	—	—
	240.			26.66

Lässt man, ebenfalls um einen geschwefelten Harnstoff zu erhalten, Schwefelkohlenstoff auf eine alkoholische Lösung von Toluylendiamin einwirken, so bildet sich eine gut krystallisirende Substanz, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin, und über welche ich der Gesellschaft später Näheres zu berichten hoffe.

365. M. Mac Hugh: Ueber die Darstellung eines dinitrirten Benzilanilids und sein Verhalten gegen Reducionsmittel.

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

Vor einiger Zeit haben die HHrn. Hübner und Retschy¹⁾ durch Einwirkung von reducirenden Agentien auf Mononitrobenzanilid, zunächst das betreffende Amid, und alsdann eine sauerstofffreie Base von der Formel C₁₃H₁₀N₂ erhalten. Diese Base entspricht in ihrer

¹⁾ Hübner und Retschy, diese Berichte VI, 798, 1128.