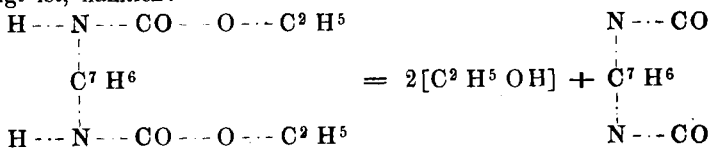


84. Robert Lussy: Ueber einige Derivate des Toluylendiamins.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Toluylencyanat.

In den bereits mitgetheilten Resultaten¹⁾ meiner Arbeit über das Toluylendiamin musste ich das Toluylencyanat bloss andeuten. Es war daher zuerst mein Bestreben, eine genügende Menge des Toluylurethans zu erhalten, welches ich auf die in jener Mittheilung dargelegte Weise darstellte. Ich unterwarf nun das Toluylurethan sogleich der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid, da ich schon bei den ersten Versuchen festgestellt hatte, dass bei der Destillation für sich nur ein kleiner Theil sich in das gewünschte Cyanat und Alkohol umsetzte, dagegen der grössere unzersetzt überging. Bei etwas vorsichtig geleiteter Destillation ist es leicht möglich, eine verhältnissmässig gute Ausbeute an Toluylencyanat zu erzielen; ich konnte bis zu 45 pCt. der theoretischen Menge erhalten. Das Toluylencyanat stellt zuerst eine gelbe, öltartige Flüssigkeit dar von starkem Lichtbrechungsvermögen und dem bekannten, furchtbaren Geruch der Cyanate; jedoch schon nach kurzer Zeit wird das Oel fest, indem es sich in kleine, sternförmig gruppirte Krystalle verwandelt. Wenn man mit vollkommen reinem Urethan gearbeitet hat, so ist das so erhaltene Cyanat schon nach der ersten Operation fast vollkommen rein. Die Krystalle, welche bei 95° schmelzen, sind durchsichtig und von gelber Farbe, die auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether nicht wegzubringen ist. Die Analyse bestätigte die früher schon beigebrachte Zusammensetzung, welche aus der Art der Entstehung angezeigt ist, nämlich:



	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
C	62.068	61.683	—
H	3.448	3.729	—
N	16.091	—	16.115.

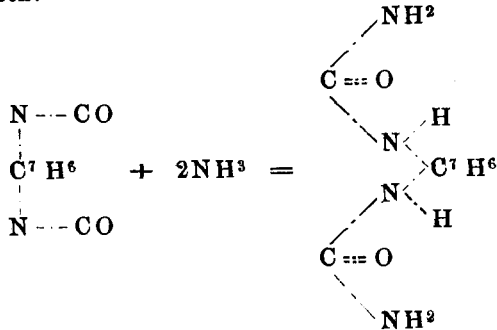
Das Toluylencyanat verhält sich in seinen Umsetzungen ganz analog dem Phenyl- und Tolylycyanat, wie sie von Hofmann²⁾ für diese angegeben wurden. Mit Alkohol bildet sich das Urethan wieder zurück, mit Ammoniak konnte ich den normalen Toluylharnstoff erhalten, welchen E. G. Strauss³⁾ bei Behandlung des

¹⁾ Lussy, diese Berichte VII, 1263.

²⁾ Hofmann, diese Berichte III, 654.

³⁾ Strauss, Annal. d. Chem. u. Pharm. 148, 157.

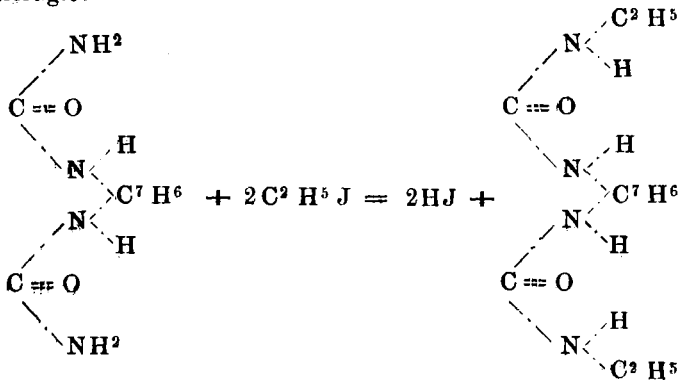
schwefelsauren Toluylendiamins mit cyansaurem Kalium dargestellt hat. Der Vorgang bei dieser Umsetzung kann folgendermaassen dargestellt werden:



Der so erhaltene Harnstoff stimmt mit dem von Strauss vollkommen überein, er schmilzt ebenfalls bei 220°, ist in Alkohol und kochendem Wasser nur schwer löslich, und scheidet sich in kleinen, glänzenden Krystalschuppen aus. Die Analyse derselben ergab folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
C	51.92	51.53	—
H	5.76	5.97	—
N	26.92	—	27.35.

Ich erhitzte nun diesen Harnstoff im zugeschmolzenen Rohr mit Jodäthyl auf 110° und konnte so, neben freiwerdendem Jodwasserstoff, der beim Oeffnen des Rohres entweicht, einen krystallisirbaren, gelblichen, bei 175° schmelzenden, diäthylirten Harnstoff erhalten, der sich in Alkohol und Aether leicht löst. Zur grösseren Sicherheit führte ich noch eine Verbrennung aus, die denn auch der gehegten Erwartung vollkommen entsprach, und welche die oben angeführte Formel des Toluylenharnstoffs, die schon Strauss aufgestellt hat, rechtfertigte:



	Theorie.	Versuch.
C	59.09	58.73
H	7.57	7.73.

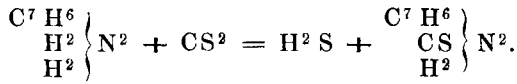
Toluydensulfocarbamid.

Schon früher hatte ich die Ehre, der Gesellschaft als kurze Notiz mitzutheilen, dass sich bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf eine alkoholische Lösung von Toluyldiamin ein krystallisirter Körper bilde, vermuthlich ein geschwefelter Harnstoff. Bei näherem Studium dieses Processes wurde dann allerdings der gewünschte Harnstoff erhalten, allein es scheint die Umsetzung keine ganz glatte zu sein, da sich immer ziemlich viel schmierige Nebenprodukte bilden, welche der Reindarstellung des Harnstoffs einige Schwierigkeiten in den Weg legen.

Schon in der Kälte geht die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf die alkoholische Lösung des Toluyldiamins vor sich, indem sich ziemlich lange reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff entwickeln. Bei einer vergleichenden Untersuchung stellte sich, wie auch zu erwarten war, heraus, dass sich, wenn die Operation bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, weniger Nebenprodukte bilden, als wenn selbst eine ganz gelinde Erwärmung, behufs Beschleunigung des Processes, angewandt wird. So liess ich denn die zwei Flüssigkeiten unter zeitweiligem Umschütteln einfach solange stehen, bis keine Entwicklung von Schwefelwasserstoff mehr zu bemerken war, was nach etwa zwei Tagen der Fall ist. Hierauf dampfte ich auf dem Wasserbade bis zur Syrupeconsistenz ab, löste mit Alkohol oder Aether wieder auf, um hieraus einen krystallisirten Körper abzuscheiden; aber vergeblich, immer bildet sich eine zähe, schmierige Masse. Ich versuchte nun mit Benzol, und richtig löst dasselbe einen Theil der Substanz auf, wogegen ein anderer ungelöst zurückbleibt. Nach mehrmaligem Behandeln mit Benzol erhält man als Residuum ein gelbes Pulver, das sich leicht in Alkohol löst. Aus dieser Lösung kann man den Harnstoff am besten erhalten durch Ausfällen mit destillirtem Wasser; auf diese Art dargestellt, bildet er ein gelbliches, krystallinisches Pulver, das bei 149° schmilzt und sich auch in Aether und Eisessig löst. Die Analyse führte zu der Formel: C⁸ H⁸ N² S.

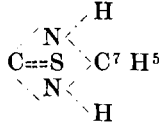
	Theorie.	Versuch.		
		I.	II.	III.
S	19.512	19.535	—	—
C	58.530	—	58.729	—
H	4.878	—	5.039	—
N	17.073	—	—	17.309.

Die Umsetzung kann man folgendermaassen darstellen:



Dass nun der so erhaltene Körper wirklich ein Harnstoff ist, zeigte die charakteristische Bildung von Isoeyanür nach der Hofmann'schen Reaction mittelst Chloroform und alkoholischem Kali.

Ich liess nun unter verschiedenen Verhältnissen Jodäthyl und Chloracetyl auf denselben einwirken, um zu sehen, ob nicht vielleicht noch ein Wasserstoff ersetzbar wäre; aber immer vergeblich, so dass mir die Formel:



als indirect bewiesen erscheint. Bei dieser Constitution ist es auch leicht begreiflich, dass alle Bemühungen, durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid oder Behandeln mit concentrirter Salzsäure zu dem Senföl zu gelangen, absolut kein Resultat lieferten.

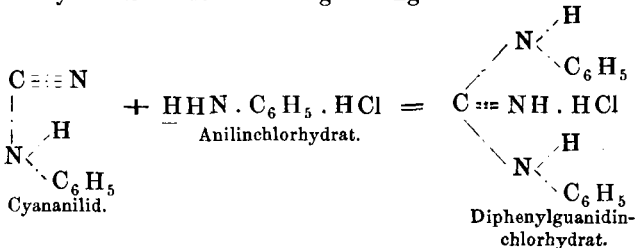
Zürich, Laboratorium des Hrn. E. Kopp.

85. W. Weith und B. Schroeder: Ueber ein neues Triphenylguanidin.

(Eingegangen am 10. März.)

Während die Klasse der Fettkörper in dem Kreatin, Alakreatin Repräsentanten unsymmetrischer Guanidine besitzt, haben sich alle aromatischen Guanidine, welche in Bezug auf Constitution untersucht worden sind, als solche erwiesen, in deren Molekül die substituierenden Reste symmetrisch vertheilt sind. Es schien uns deshalb von Interesse, ein unsymmetrisches aromatisches Guanidin darzustellen und näher zu untersuchen.

Wir wir bei einer früheren Gelegenheit nachzuweisen versucht haben¹⁾, verläuft die Bildung des Diphenylguanidins aus Cyananilid und Anilinchlorhydrat nach der Structurgleichung:



¹⁾ Diese Berichte VII, 937.