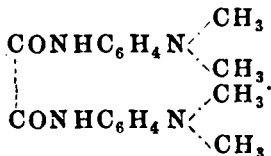


in solchen Lösungen die im Anfange prachthvolle carminrothe, aber bald sich verändernde Farbe hervor.

Mit der Untersuchung der oben beschriebenen Körper bin ich zur Zeit noch beschäftigt und hoffe bald in der Lage zu sein, hierüber weitere Mittheilungen machen zu können.

Diparaamidodimethylphenyloxamid.

Das Oxanilid entsteht in der Regel neben dem Aether der Oxaminsäure bei der Einwirkung des Oxaläthers auf das Dimethylparaphenyldiamin. Durch die Anwendung nur eines halben Moleküls Oxaläther entstand nicht das erwartete Produkt. Hingegen scheint längeres Erhitzen des Gemisches gleicher Moleküle Oxaläther und Base die Ausbeute an Oxanilid zu vermehren. Wie schon oben mitgetheilt, bleibt das in warmem Alkohol nur schwer lösliche Oxanilid als gelber, sandiger Körper zurück. Kochender Alkohol löst dasselbe in geringer Menge und lässt es beim Erkalten als mikrokristallinischer Niederschlag ausfallen; kochendes Benzol oder Chloroform eignet sich vortheilhaft zum Umkrystallisiren des Anilides. Aus letzteren Lösungsmitteln wird dasselbe in etwas dichteren, kleinen, gelben Nadelchen erhalten. Die Analyse führte zu der Formel des Diparaamidodimethylphenyloxamids.



	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$	Gefunden
C	66.25	66.22
H	6.74	7.04
N	17.17	16.92.

Das Oxanilid bildet ein in Wasser unlösliches, gelbes, krystallinisches Pulver, welches bei 270° noch nicht geschmolzen ist. Dasselbe ist eine zweisäurige Base. Die Salze derselben sind in Wasser leicht löslich.

141. A. Baur: Ueber den Sulfoharnstoff des Dimethylparaphenyldiamins.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 21. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

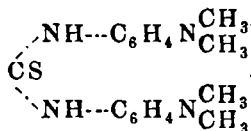
Von Prof. Baeyer mit der Untersuchung der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf das Dimethylparaphenyldiamin betraut, theile ich die bis jetzt erhaltenen Resultate in Kürze mit, da ich an der weitere Verfolgung dieses Themas verhindert bin.

Schwefelkohlenstoff wirkt schon in der Kälte auf das Dimethylparaphenyldiamin ein.

Zur Darstellung des Sulfoharnstoffs werden 10 g der einmal destillirten und abgepressten Base in etwa 100 g Alkohol gelöst und mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff so lange am Rückflusskühler erhitzt, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung beendet ist.

Schon während des Kochens scheidet sich ein Theil des Produktes ab. Durch Zusatz von mehr Alkohol wird Alles gelöst. Der nach dem Erkalten der Flüssigkeit als gelbes, sandiges Pulver abgeschiedene Sulfoharnstoff wird abfiltrirt und mit kaltem Alkohol ausgewaschen. Aus den Mutterlaugen kann durch Abdestilliren bis auf ein kleines Volumen und Versetzen mit Wasser eine geringe Menge eines unreineren Produktes gewonnen werden. Das rohe Produkt schmilzt bei 185°. Durch wiederholtes Umkrystallisiren steigt der Schmelzpunkt auf 186.5.

Der Dimethylparaphenyldiaminsulfoharnstoff ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Säuren. Er wird von kaltem Alkohol kaum gelöst, etwas besser von kochendem und scheidet sich hieraus beim Erkalten als weisses, krystallinisches Pulver ab. Aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform wird er in kurzen Nadeln erhalten; aus heissem Benzol, in welchem er ziemlich löslich ist, in längeren, weissen Nadeln. Der Sulfoharnstoff ist sehr beständig und verändert sich nicht an der Luft. Nach den Ergebnissen der Analyse kommt demselben folgende Formel zu:



	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}$
C	64.70	64.96
H	7.00	7.12
N	18.34	17.83
S	10.22	10.19.

Die Salze des Sulfoharnstoffs sind im Wasser leicht löslich. Das salzsaure Salz, erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung des Sulfoharnstoffs in Alkohol und Chloroform, bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, welches nach der Analyse 2 Mol. Salzsäure enthält.

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}, 2\text{HCl}$	Gefunden
HCl	18.34	18.22

Erwärmt man den Sulfoharnstoff mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade und versetzt nachher mit Alkohol, so krystallisirt nach dem Erkalten ein Acetderivat in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen aus, welches bei 71° schmilzt.

Dasselbe wird durch kochende Natronlauge leicht wieder verseift und der ursprüngliche Sulfoharnstoff regeneriert.

Die Darstellung des Senföles der Base aus dem Sulfoharnstoff ist mir trotz der mannigfaltig angewandten Reagentien und Veränderung der Versuchsbedingungen nicht gelungen. Weder Salzsäure, noch Jod, Brom, Chlorkalk, conc. Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid führten zum Ziele. Spurenweise wurden bei den meisten dieser Reaction ein in Wasser unlösliches, basisches Oel erhalten, dessen Menge zur Untersuchung jedoch unzureichend war. Salzsäure, sowohl am Rückflusskühler, als im zugeschmolzenen Rohr bei 150°, zersetzt den Sulfoharnstoff glatt in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Dimethylparaphenylendiamin. So wurden aus 15 g Sulfoharnstoff, der 4 Stunden mit Salzsäure am Rückflusskühler gekocht war, neben viel unveränderten Sulfoharnstoff 6 g reine Base vom Siedepunkte 157° erhalten. Aus 4 g Sulfoharnstoff, der 4 Stunden mit Salzsäure auf 150° erhitzt worden war, konnten 1.5 g ganz reine Base wiedergewonnen werden.

Der Sulfoharnstoff giebt in seiner Lösung mit Brom, salpetriger Säure u. s. w. den gleichen, rothen Farbenton, wie die freie Base; Chlorkalk hingegen giebt eine blauviolette Färbung.

Das Acetylderivat giebt mit Brom eine blaue Färbung, von andern Oxydationsmitteln wird dasselbe nicht gefärbt.

142. F. Binder: Ueber die Harnstoffe des Dimethylparaphenylendiamins.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 22. März 1879; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie Baeyer¹⁾ gezeigt hat, wirkt Anilin auf Harnstoff bei 150 bis 170° unter Bildung von Diphenylharnstoff ein. Ebenso verhält sich das Dimethylparaphenylendiamin. Bringt man 1 Th. Harnstoff mit 4 Thln. der Base zusammen und erhitzt dieselben im offenen Kölbchen im Oelbade, so löst sich der Harnstoff in der geschmolzenen Base auf; bei 130° beginnt die Gasentwicklung und lässt man die Temperatur langsam bis auf 150° steigen. Nach dreistündigem Erhitzen ist der Kolbeninhalt fest geworden. Die Ammoniakentwicklung hat aufgehört und die Reaction ist beendet. Die braungefärbte Masse wird mit warmen Alkohol behandelt, in welchem der entstandene substituirte Harnstoff nur wenig löslich ist. Zur Reinigung wird der Harnstoff in das schwefelsaure Salz übergeführt, das, aus Wasser umkrystallisirt, kleine, farblose Blättchen bildet. Kohlensaures Natron

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 131 — 251.