

mit Kupferdrehspähen kochen, ohne dass Quecksilber ausgeschieden wird, und auch nach wochenlangem Verweilen des Kupfers in der kalten Lösung trat keine Zersetzung ein.

Quecksilberbenzamid in wasserfreiem Aether suspendirt und unter Zusatz von Chlorkohlensäureäther sechs Stunden lang gekocht, erlitt keine Veränderung. Wird absoluter Alkohol statt des Aethers angewandt, dann erfolgt Bildung von Kohlensäureäther und von Salzsäure, welche letztere die Verbindung in Quecksilberchlorid und Benzamid zersetzt. — Dieses Verhalten des Quecksilberbenzamids erinnert an die Stabilität der Merkuramine und Merkuranile, für welche letztere ich bereits früher (1863) auf ähnliche Widerstandsfähigkeit gegen Reagentien aufmerksam gemacht hatte. Auch das Benzamid ist der Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers nur schwer zugänglich. E. v. Meyer (Journ. für prakt. Chemie (2) 30, 123) hat dabei, wie es scheint ohne Anwendung eines Lösungsmittels, nur Benzamidchlorhydrat erhalten.

Wurden 8 g Benzamid und 3 ccm Chlorkohlensäureäther mit Alkohol von 95 pCt. zwei Stunden lang rückfliessend erhitzt, dann wurden etwa 2 g Benzamid in Benzoäther und Salmiak zersetzt und 6 g wurden in Form von Benzamidchlorhydrat wiedergewonnen.

Benzamid löst sich nur wenig in kochendem wasserfreiem Aether. Darin suspendirtes Benzamid wird auch bei sechsstündigem Kochen nicht von Chlorkohlensäureäther angegriffen.

Durch Säuren und Schwefelwasserstoff wird das Quecksilberbenzamid leicht zersetzt.

Florenz. Universitätslaboratorium.

281. Hugo Schiff und A. Vanni: Ueber die Toluylenurethane und Oxamethane.

(Eingegangen am 20. Juni.)

Das bereits von Lussy (diese Berichte VII, 1263) beschriebene Toluylendiurethan wird am besten derart dargestellt, dass man in eine weingeistige Lösung von Toluyldiamin unter Abkühlung und Umrühren Chlorkohlensäureäther tropfenweise einfließen lässt. Das Diurethan scheidet sich sogleich krystallinisch ab und eine weitere kleine Menge krystallisirt bei Concentration der Mutterlauge aus. Schliesslich erstarrt dieselbe zu einem Gemenge der Chlorhydrate von Toluyldiamin und von Toluylensemiurethan.

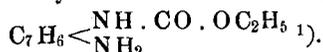
Toluylendiurethan, $C_7H_6(NH.CO.O.C_2H_5)_2$.

Die bei 137° schmelzende Verbindung ist sehr stabil; sie wird von weingeistigem Ammoniak selbst bei $130-140^\circ$ kaum angegriffen. Auch Anilin wirkt in weingeistiger Lösung nicht darauf ein. Direct damit erhitzt, bildet sich als Hauptproduct Diphenylharnstoff. — Mit Phenylsenföl tritt das Diurethan ebenfalls kaum in Reaction. Werden beide Substanzen unter Zusatz von Weingeist erhitzt, dann nimmt letzterer an der Umsetzung Theil und diese ist dann eine ziemlich complicirte. Eines der Hauptproducte ist Phenylthiourethan,



eine geringe Menge von Diphenylharnstoff, nebst einem Gemenge von substituirten Thiobarnstoffen, wie es ähnlich aus Toluylendiamin und Schwefelkohlenstoff erhalten wird. Zugleich entsteht Kohlensäureäther und eine geringe Menge eines Aethylsulfocarbonats.

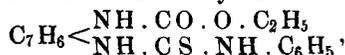
Toluylensemiurethan,



Die aus den letzten Mutterlaugen, wie oben, erhaltenen Chlorhydrate werden in wenig Wasser gelöst und durch Kalilauge gefällt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wässrigem Weingeist wird das Semiurethan von Toluylendiamin getrennt, durch Kochen mit Kohle entfärbt und so in netzförmig vereinigten, platten Nadeln erhalten, welche bei $90-91^\circ$ schmelzen, sich sehr leicht in Weingeist, etwas weniger in Wasser lösen. Das Chlorhydrat löst sich sehr leicht in Wasser und giebt ein krystallisirtes Chloroplatinat. Die Analyse des Semiurethans ergab 61.60 Kohlenstoff und 7.33 Wasserstoff. (Berechnet 61.85 Kohlenstoff und 7.16 Wasserstoff.)

Das Semiurethan vereinigt sich direct mit Phenylsenföl, wenn gleiche Moleküle beider unter Zusatz von Alkohol einige Zeit erhitzt werden. Die entstehende Verbindung:

Sulfocarbamil-Toluylenurethan,



krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt $154-155^\circ$. In kaltem Alkohol ist die Verbindung nur sehr wenig löslich. Zugleich mit ihr entsteht noch eine andere, welche in glänzenden, bei $148-150^\circ$ schmelzenden Blättchen krystallisirt und bei der Analyse die für Diphenylthioharnstoff verlangten Werthe ergab. Bei über-

1) Diese Verbindung ist diese Berichte XX, 2125 nach einer Göttinger Dissertation von Mönkeberg, aber ohne jegliche Angabe von Eigenschaften, citirt.

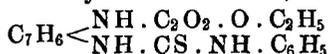
schüssigem Phenylsenföl entsteht der Thioharnstoff in grösserer Menge. Zugleich entstehen noch verschiedene andere, zum Theil in Alkohol wenig lösliche schwefelhaltige Körper, von welchen der Diphenylthioharnstoff am besten durch kochenden verdünnten Weingeist getrennt wird.

Von den zu erwartenden zwei Isomeren des Toluylensemiurethans haben wir, auch bei Abänderung des Darstellungsverfahrens, bis jetzt nur die obige Verbindung allein erhalten. Es soll aber deren Darstellung von den Nitrotoluidinen aus versucht werden.

Toluylenoxamethane.

Wird Toluylenoxamethan nach F. Tiemann (diese Berichte III, 222) dargestellt, dann enthält die Mutterlauge noch das löslichere Toluylendioxamethan; $C_7H_6(NH \cdot C_2O_2 \cdot OC_2H_5)_2$, welches bei 130° schmilzt. Wird bei der Darstellung dieser Verbindungen Alkohol von 90—95 pCt. angewandt, dann bildet sich bei längerem Kochen auch noch freie Amidotolyloxamsäure, $C_7H_6 \left\langle \begin{array}{l} NH \cdot C_2O_2 \cdot OH \\ NH_2 \end{array} \right\rangle$, welche in Alkohol nur sehr wenig löslich ist und kleine harte, bei $222\text{—}224^\circ$ schmelzende Krystalle bildet.

Wird eine absolut-alkoholische Lösung von Toluylenoxamethan mit Phenylsenföl erwärmt, so erstarrt die Masse beim Erkalten zum Krystallbrei. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man aus der heiss filtrirten Lösung zunächst kleine gelbliche Krystalle von Sulfocarbanil-Toluylenoxamethan,



welche, wie das entsprechende Urethanderivat, bei $154\text{—}155^\circ$ schmelzen. In der Mutterlauge befinden sich noch zwei andere krystallisirbare schwefelhaltige Verbindungen, deren eine in glänzenden bei $136\text{—}138^\circ$ schmelzenden Blättchen sich ausscheidet, von welchen aber bis jetzt keine genügend stimmenden Analysen vorliegen. Ein in warmem Alkohol nur sehr wenig lösliches, bei 198° schmelzendes gelbes Krystallpulver führte zur Formel: $C_7H_6 \left\langle \begin{array}{l} NH \cdot C_2O_2 \\ NH \cdot CS \end{array} \right\rangle N \cdot C_6H_5$, und ist wohl aus obiger Verbindung unter Austritt von Alkohol entstanden.

Die Toluylenoxamethane sind ziemlich reactionsfähige Verbindungen und mittelst derselben haben wir eine Reihe von zum Theil unter sich isomeren Abkömmlingen erhalten, welche meist gut krystallisiren, darunter auch gemischte Urethane und Oxamethane. Von den Derivaten des Toluylendioxamethans sind einige durch intensiv süssen Geschmack charakterisirt. Wir werden auf diese Verbindungen später zurückkommen.

Florenz. Universitätslaboratorium.