

0.421 g desselben gaben 0.4832 g Baryumsulfat, entsprechend 0.0663 oder 15.74 pCt. Schwefel.

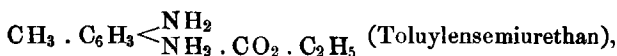
Phenyldisulfid verlangt 29.4 pCt. Schwefel und die Formel  $C_6H_5O \cdot C \begin{smallmatrix} H \\ \text{S} \end{smallmatrix} C_6H_5 COOC_2H_5$  13.4 pCt. Schwefel.

Im Hinblick auf dies analytische Resultat und unter Berücksichtigung dessen, dass nach unseren früheren Versuchen das dabei erhaltene und dem in Rede stehenden als entsprechend anzusehende Product bei seiner Oxydation mit einer 3 procentigen Lösung von Kaliumpermanganat Kohlensäure, Essigsäure und Phenyldisulfid, keine Phenylsulfonsäure lieferte, darf man dasselbe wohl als den durch etwas Phenyldisulfid verunreinigten Thiophenylacetessigäther ansprechen.

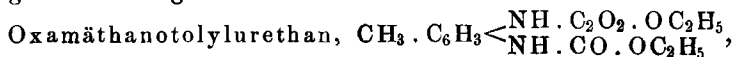
## 122. Hugo Schiff und A. Vanni: Ueber isomere Amidotolylurethane.

(Eingegangen am 3. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

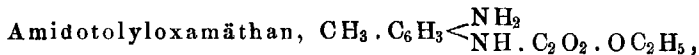
Wie wir in diesen Berichten XXIII, 1818 mitgetheilt haben, entsteht bei Einwirkung von Chlorameisenäther auf Metatolylendiamin, neben Tolylendiucrethan, nur ein einziges Amidotolylurethan:



welches bei 90—91° schmilzt und in langen, platten, öfters netzförmig vereinigten Nadeln krystallisirt. Wird dieses Urethan mit Oxaläther und etwas Alkohol einige Zeit am Rückflusskühler gekocht, so erfolgt Umwandlung in

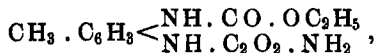


welches aus verdünntem heissem Alkohol in farblosen, glänzenden, bei 128° schmelzenden Nadeln erhalten wird. Eine mit dieser Letzteren isomere Verbindung entsteht, wenn man das bekannte



in weingeistiger Lösung mit Chlorameisenäther behandelt. Das hierbei entstehende Urethanotolyloxamäthan schmilzt, aus 50 procentigem Alkohol krystallisirt, bei 131°, ist aber sonst der isomeren Verbindung sehr ähnlich. Grössere Verschiedenheit zeigen zwei Monamide, welche aus den beiden isomeren Diäthylverbindungen erhalten werden, wenn

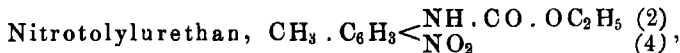
man ihre weingeistigen Lösungen mit weingeistigem Ammoniak versetzt. Das Ammoniak wirkt dann nur auf den Oxamäthantheil und es entstehen zwei Verbindungen von der Formel:



welche beide in glänzenden farblosen Prismen anschliessen. Die bei 128° schmelzende Diäthylverbindung giebt ein bei 223° schmelzendes Oxamidotolylurethan, während die bei 131° schmelzende ein bei 209° schmelzendes Urethanotolylloxamid entstehen lässt.

Zur Entscheidung der Frage, welche Stelle im Benzolkern und in beiden Reihen von isomeren Verbindungen die substituierenden Gruppen einnehmen, oder, allgemeiner gefasst, in welche der beiden Amidgruppen des Metatolylendiamins ein substituierendes Säureresiduum zuerst eintritt, wurde der folgende Weg eingeschlagen:

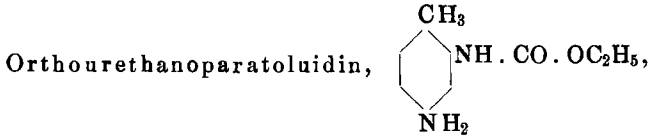
Orthotoluidin wurde nach der von Noelting und Collin (diese Berichte XVII, 265) angegebenen Methode in das bei 107° schmelzende Nitrotoluidin  $\text{C}_7\text{H}_6 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH}_2 \text{ (2)} \\ \text{NO}_2 \text{ (4)} \end{array} \right.$  übergeführt, dieses durch Chlorameisenäther in das entsprechende Nitrotolylurethan verwandelt und dann zu Amidotolylurethan reducirt, in welchem letzterem die Urethangruppe sich natürlich in Orthostellung befindet.



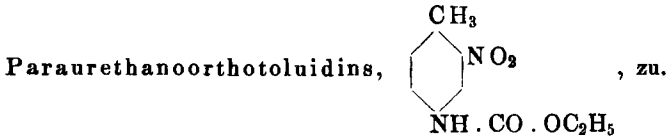
krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln, welche bei 137° schmelzen. Die Reduction zu Amidotolylurethan wurde in salzsaurer Lösung durch Zinnchlorür bewirkt. Die durch Schwefelwasserstoff entzinnete und in einem Strom des Gases eingedampfte Lösung des Chlorhydrats scheidet, bei Sättigung mit Natriumcarbonat, eine halbflüssige, harzige, sich an der Luft leicht grün färbende Masse ab. Sie wird vollständig durch Aether ausgezogen, nach dem Abdestilliren des Aethers wieder in Chlorhydrat verwandelt, filtrirt, mit Kohle gekocht und das Filtrat wieder durch Natriumcarbonat zersetzt. Die Base wird durch Aether ausgezogen und der Rückstand der ätherischen Lösung einige Zeit über Schwefelsäure im Exsiccator stehen gelassen, wo er dann zum grössten Theil krystallisirt. Die abgepresste Krystallmasse wird aus Chloroform umkrystallisirt. Die Reduction sowie die nachfolgenden Operationen sind mit grossen Verlusten an Substanz verbunden. Die so erhaltene Verbindung krystallisirt in farblosen, sich an der Luft leicht gelb färbenden, dicken Prismen, welche zwar ebenfalls bei 91° schmelzen, aber in ihrem Aussehen sich sogleich von dem obigen, aus Tolylendiamin direct dargestellten Urethan verschieden erweisen. Das daraus durch Oxaläther dargestellte Urethanotolylloxamäthan zeigt sich identisch mit dem oben erwähnten und

bei 131° schmelzenden. Mit weingeistigem Ammoniak giebt das Oxamäthan das bei 209° schmelzende Urethanotolyloxamid.

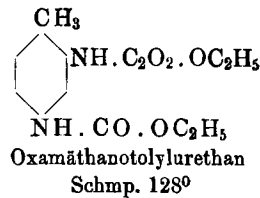
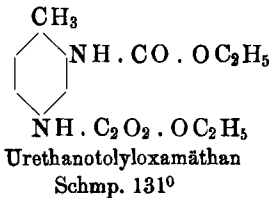
Das aus Orthotoluidin nach der angegebenen Methode dargestellte Amidotolyurethan ist



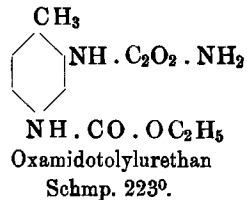
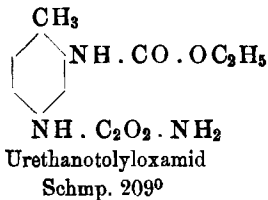
folglich kommt dem aus Tolylendiamin und Chlorameisenäther direct erhaltenen die Constitution des



Die zuerst eintretende Aethocarbonyl- oder Aethoxalgruppe wirkt also substituierend auf die zum Methyl in Parastellung befindliche Amidgruppe und wir haben demnach für die beiden Diäthylverbindungen die Formeln:



und folglich für beide daraus entstehenden Oxamide:



In den vorstehenden Verbindungen wird bei Einwirkung von Ammoniak die Urethangruppe nicht in die Uramidgruppe ( $-\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ ) übergeführt. Die entsprechenden Uramide werden aber bei Behandlung der Amidotolyloxamäthane mit Kaliumcyanat erhalten, und wir werden später auf dieselben zurückkommen.

Florenz. Universitätslaboratorium.