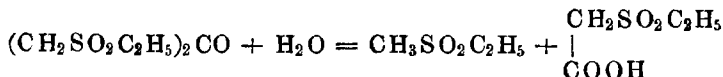


Die Formel $(\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$ verlangt 26.45 pCt. Schwefel.

Durch Kali wird die Verbindung ähnlich der entsprechenden Phenylverbindung, zunächst gemäss der Gleichung:



in Methyläthylsulfon und Aethylsulfonacetsäuresalz verwandelt. Dadurch ist der Beweis für die symmetrische Struktur der Verbindung erbracht und auch dargethan, dass das Bromsubstitut des Monoäthylsulfonacetons, aus welchem jene durch Einwirkung von sulfinsaurem Salz sich bildete, die der Formel $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ entsprechende Constitution besitzt¹⁾.

Einige Gramm des Diäthylsulfonacetons wurden am Rückflusskühler einige Zeit mit concentrirter Kalilauge erwärmt. Nach dem Verdünnen mit Wasser entzog Benzol der alkalischen Flüssigkeit einen bei 36—37° schmelzenden Körper von den Eigenschaften des Methyläthylsulfons. Der Rückstand der alkalischen Lösung, welche mit Zink und Salzsäure Aethylmercaptan entwickelte, gab nach dem Erhitzen auf 110° an Benzol eine neue Menge von Methyläthylsulfon ab und enthielt reichlich Carbonat.

Er konnte also bei Lage der Sache nur Aethylsulfonacetsaures Kalium enthalten haben, welches unter den angegebenen Bedingungen Sulfonspaltung erleiden müsste.

Es möge bei dieser Gelegenheit schliesslich noch erwähnt werden, dass das Phenylsulfonaceton nach Untersuchungen, welche auf gütige Veranlassung des Hrn. Prof. Oscar Liebreich im Pharmakologischen Institute der Universität Berlin ausgeführt worden sind, sich als ein ganz indifferenten Körper erwiesen hat.

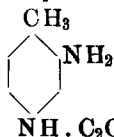
153. Hugo Schiff und A. Vanni: Ueber Amidotolyloxamsäure.
(Eingegangen am 20. März; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer letzthin in diesen Berichten XXIV, 687, mitgetheilten Notiz wurde festgestellt, dass Säureresidua bei ihrer Einwirkung auf Metatolylendiamin zuerst in die zum Methyl in Parastellung sich befindende Amidogruppe substituierend eintreten. Das aus Toluylen-

¹⁾ Nicht etwa der Formel $\text{CHBrSO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ entspricht (vergl. d. a. A. S. 418 u. f.).

diamin und Oxaläther entstehende Amidotolyloxamäthan ist also der Aether der

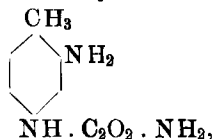
A mid o t o l y l o x a m s ä u r e ,



Diese Säure entsteht in erheblicher Menge neben dem entsprechenden Amidotolyloxamäthan, wenn man eine Lösung von Toluylendiamin und Oxaläther in 90—94 procentigem Alkohol mehrere Tage rückfließend kochen lässt. Beide Verbindungen werden durch Weingeist getrennt, worin die Säure nur wenig löslich ist. Sie bildet sich auch bei längerem Kochen einer weingeistigen Lösung von Diamin und entwässerter Oxalsäure. Man reinigt die Säure durch Lösen in verdünntem Ammoniak und Uebersättigen mit Essigsäure, wobei sich die Säure allmählich krystallinisch ausscheidet. In reinem Zustand ist sie farblos, nicht in Wasser, wenig in kochendem Weingeist löslich, leicht dagegen in verdünnten wässrigen Säuren und Alkalien. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 223°. Ihr Kaliumsalz, mittelst alkoholischen Kalis dargestellt, bildet fast farblose, leicht lösliche Schuppen. Beim Erwärmen ihrer Lösung erfolgt leicht Zersetzung in Oxalat und Toluylendiamin.

Das der Säure entsprechende

A mid o t o l y l o x a m i d ,

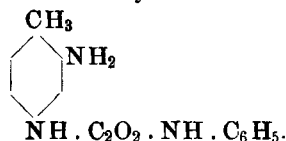


wird aus Amidotolyloxamäthan erhalten, wenn man dessen weingeistige Lösung kurze Zeit mit weingeistigem Ammoniak stehen lässt. Sie erstarrt dann zu einem Brei von wenig gefärbten kugeligen Krystallaggregaten, welche sich bei öfterem Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist in glänzenden Schuppen absetzen, welche, wie die Säure, bei 223° schmelzen. Das Amid löst sich leicht in Salzsäure und giebt mit Platinchlorid ein krystallisirtes Chloroplatinat.

Amidotolyloxamid bildet sich auch, unter Elimination von Weingeist, wenn man Toluylendiamin mit Oxamäthan (Aethylloxamat) einige Stunden bei 110—115° schmilzt. Es entsteht ferner, wenn man Toluylendiamin in verdünnter weingeistiger Lösung mit Oxamäthan kochen lässt. In concentrirter Lösung beider Substanzen wird dagegen grösstentheils Amidotolyloxamäthan gebildet.

Wird letztere Verbindung oder auch Amidotolyloxamid kurze Zeit mit Anilin gekocht, dann bildet sich das entsprechende

Amidotolyloxanilid,

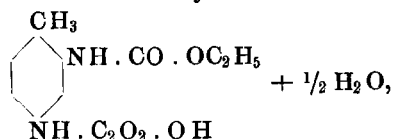


Direct erhält man diese Verbindung aus Toluylendiamin beim Schmelzen mit Phenylloxamidäthan, $\text{C}_2\text{O}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$, unter Entweichen von Weingeist. Das stark gefärbte Rohproduct wird durch häufiges Umkrystallisiren aus heissem Weingeist und schliesslich aus verdünnter Essigsäure, aber unter theilweiser Zersetzung, farblos erhalten und schmilzt dann bei 185—186°. Die Verbindung hat nur schwach basische Eigenschaften, und das Chlorhydrat verliert bereits beim Trocknen die Hälfte der Säure.

Amidotolyloxamsäure ist, wie viele Amidosäuren, eher als eine salzartige Verbindung zu betrachten, in welcher die Amidgruppe zum Theil durch die Säuregruppe neutralisirt ist. Die Amidgruppe ist auch der weiteren Einwirkung von Oxaläther nicht mehr zugänglich, selbst wenn man die weingeistigen Lösungen im Rohr auf 120° erhitzt. Wohl aber wirkt der Oxaläther auf die andere Amidgruppe, wenn man die Säure ätherificirt. In solcher Weise kann die Dioxalverbindung, $\text{C}_7\text{H}_6(\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ leicht erhalten werden. Sie wird später nebst einigen Derivaten derselben beschrieben werden.

Auch Aethylcarbonat ist auf Amidotolyloxamsäure ohne Einwirkung; aber das Urethan dieser letzteren kann durch die Reaction von Chlorameisenäther auf Kaliumamidotolyloxamat unschwer erhalten werden, wenn man ersteren unter Aether auf das fein gepulverte Kaliumsalz wirken lässt. Die Reaction ist wenig energisch und sie muss durch Erhitzen am Rückflusskühler vervollständigt werden. Nach dem Abdestilliren des Aethers zieht man das Kaliumchlorid durch Wasser aus und krystallisirt mehrmals aus verdünntem Weingeist um.

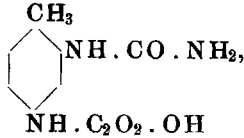
Urethanotolyloxamsäure,



enthält, über Schwefelsäure getrocknet, noch $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, welches sie bei 90—100° abgibt und sich dabei röthlich färbt. Die gewässerte Säure bildet kleine farblose Blättchen, welche bei 168—170° schmelzen, sich

sehr leicht in Weingeist, weniger in Wasser lösen. Die wässrige Lösung schmeckt schwach süß. — Durch Einwirkung von weingeistigem Ammoniak wird die Urethangruppe nicht in die Uramidgruppe übergeführt.

Uramidotolyloxamsäure,



kann aber leicht direct erhalten werden, wenn man fein gepulverte Amidotolyloxamsäure in Wasser suspendirt und etwas mehr als 1 Mol. Kaliumcyanat zufügt. Aus der Lösung des Kaliumsalzes scheidet Salzsäure die Uramidosäure ab, und durch Umkrystallisiren aus kochendem wässrigen Alkohol wird sie als farbloses, in Wasser wenig lösliches Krystallpulver erhalten. Sie schmilzt bei 203°. In gleicher Weise wird auch aus Amidotolyloxamäthan der Aethyläther der Uramidotolyloxamsäure erhalten.

Florenz. Universitätslaboratorium.

154. Clemens Winkler: Ueber die Reduction von Sauerstoffverbindungen durch Magnesium.

[Vierte Abhandlung, Fortsetzung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

5. Cerium.

Die Fortsetzung der unter dem vorstehenden Titel erscheinenden Veröffentlichungen hat eine Verzögerung erfahren, weil das Studium der aus der Reduction des Ceroxyds durch Magnesium hervorgehenden Producte ganz ungewöhnliche Schwierigkeiten mit sich brachte. Und doch erschien dasselbe in Rücksicht auf die Stellung, welche das Gesetz der Periodicität dem Cerium in der Reihe der Elemente anweist, ganz besonders wichtig, denn mit seiner Hilfe musste sich feststellen lassen, ob zwischen dem Cerium und den verwandten Gliedern der vierten Gruppe ein Gleichverhalten oder doch eine Analogie derart bestehe, dass sich die Einreihung des Cers in das natürliche System in der jetzt gebräuchlichen, durch sein Atomgewicht bedingten Weise rechtfertigen lasse. Besonders galt es, zu ermitteln,