

mit salzsaurem Phenylhydrazin unter Bildung von Benzolazothymol reagiren könnte, da bei directem Zusammenbringen von Thymochinon und salzsaurem Phenylhydrazin sich Hydrothymochinon und Stickstoff entwickelt.

Bei der Besprechung der Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf das Bithymochinon wurde oben erwähnt, dass das Benzolazothymol sich aus der alkoholischen Flüssigkeit in Form seines salzsauren Salzes ausscheidet. Wir haben constatirt, dass das auf beiden Wegen dargestellte Benzolazothymol mit Halogenwasserstoffsäuren gut charakterisirte rothviolette Salze liefert, die durch Wasser erst nach längerer Einwirkung dissociirt werden. Dieses eigenthümliche Verhalten eines Oxyazokörpers, gut definirte Salze zu bilden, wurde, soviel uns bekannt ist, bis jetzt nur von Zincke und Bindewald ¹⁾ bei Benzolazonaphtol beobachtet. Wir haben dann weiter festgestellt, dass sowohl das Oxyazobenzol sowie sein Aethyläther Salze bildet, so dass die Eigenschaft der Oxyazokörper mit Halogenwasserstoffsäuren Verbindungen einzugehen als eine allgemein gültige anzusehen ist.

Eine ausführliche Mittheilung unserer Resultate gedenken wir an anderer Stelle zu veröffentlichen.

Genf. Universitätslaboratorium.

185. Hugo Schiff und A. Ostrogovich: Ureide des Phenylloxamäthans.

(Eingegangen am 4. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In einer vorübergehenden Note (diese Berichte 27, 398) haben wir gezeigt, wie man, vom Dichlorhydrat des Paraphenylendiamins aus, vermittelst Einwirkung von Natriumacetat leicht zum Monoacetylphenylendiamin gelangen kann. Das freie Amin dieses letzteren eignet sich zur Einführung anderer Complexe, und in den in solcher Weise erhaltenen Verbindungen kann dann aus dem anderen Amin das Acetyl leicht herausgenommen und somit dieses Amin wieder reactionsfähig gemacht werden. Es wurde so aus dem Acetamidophenylurethan das *p*-Amidophenylurethan, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$, in grösserer Menge erhalten.

Diese letztere Verbindung, in wenig starkem Alkohol gelöst, wurde mit etwas mehr als der äquimolecularen Menge von Oxaläther etwa zwei Stunden rückfliessend erhitzt. Nach dem Erkalten wurde

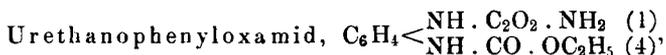
¹⁾ Diese Berichte 17, 3026.

von einer kleinen Menge pulvrig sich ausscheidender Substanz abfiltrirt und das Filtrat in der Luftleere verdunstet. Der krystallinische Rückstand wurde zwischen Löschpapier von etwas Oxaläther befreit und dann in heissem Benzol gelöst, welches den anhängenden Farbstoff zurückliess. Die aus der Benzollösung flockig oder farblos sich ausscheidende Substanz wurde nun aus kochendem verdünnten Alkohol umkrystallisirt, woraus die Verbindung in platten Nadeln erhalten wird. Die Analyse führt zur Zusammensetzung des



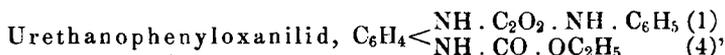
Es schmilzt bei 131—132°, ist sehr löslich in starkem Alkohol, nur wenig in Wasser.

Wird die alkoholische Lösung mit alkoholischem Ammoniak versetzt, dann geseht die Lösung nach wenigen Minuten zu einem weissen Krystallbrei. Aus viel kochendem Alkohol umkrystallisirt, erhält man das



in fadenförmig verschlungenen feinen Nadeln, welche beim Trocknen wie das Oxamid ein weisses Krystallpulver bilden. Es ist unlöslich in Aether, kaum löslich in kochendem Wasser oder Benzol. Es schmilzt bei 301—302° unter Färbung und anfangender Zersetzung.

Das Urethanophenylloxamäthan löst sich leicht in warmem Anilin. Wird die Lösung in wenig überschüssigem Anilin eine halbe Stunde nahezu zum Kochen erhitzt, bis sich am oberen Rande Krystalle zeigen, dann geseht die Lösung beim Erkalten zu einer gelatinösen, weissen Masse. Aus viel kochendem Alkohol umkrystallisirt, erhält man das



in aus mikroskopischen Nadeln bestehenden farblosen Flocken, welche in Aether, Wasser und Benzol auch beim Kochen kaum löslich sind. Schmilzt im Quecksilberbad bei 340°, corr. bei 351°.

In der oben erwähnten früheren Notiz ist auch über die Darstellung des *p*-Amidophenylharnstoffs, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, berichtet worden. Wird dessen fast concentrirte alkoholische Lösung mit einem kleinen Ueberschuss von Oxaläther etwa eine Stunde lang rückfliessend gekocht, die Lösung in der Luftleere verdunstet, der Rückstand wiederholt mit kochendem Benzol ausgezogen und das sich aus dieser Lösung beim Erkalten absetzende Product aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt, dann erhält man das

Uramidophenyloxamäthan, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \cdot C_2O_2 \cdot OC_2H_5 & (1) \\ \text{NH} \cdot CO \cdot NH_2 & (4) \end{matrix}$,

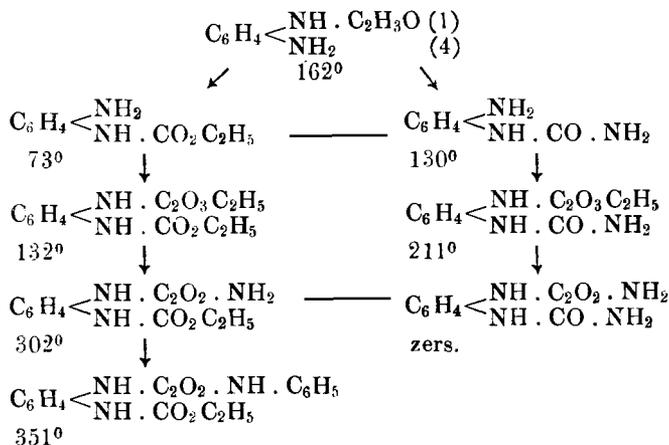
in farblosen kleinen Nadeln, welche sich etwas in Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether lösen und bei 210—211° schmelzen. Die Verbindung ist isomer mit dem Urethanphenyloxamid.

Durch weingeistiges Ammoniak wird es in das entsprechende

Uramidophenyloxamid, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \cdot C_2O_2 \cdot NH_2 & (1) \\ \text{NH} \cdot CO \cdot NH_2 & (4) \end{matrix}$,

überggeführt. Dieses bildet ein weisses, auch in kochendem Alkohol nicht lösliches, unschmelzbares Pulver.

Die nachfolgende Tabelle zeigt, vom salzsauren Acetylphenylen-diamin ausgehend, den Zusammenhang der vorstehend erwähnten Verbindungen mit den früher (a. a. O.) beschriebenen, sowie die Beziehung der einzelnen Urethane zu den betreffenden Harnstoffen:



In diesen wie in einigen anderen analogen Verbindungen bedingt die Substitution von $(O \cdot C_2H_5)$ durch NH_2 im Urethan eine Erhöhung des Schmelzpunktes von 60—80°, und diese Erhöhung ist um so grösser, je höher das Moleculargewicht und der Schmelzpunkt der verglichenen Verbindungen ist.

Florenz. Universitätslaboratorium.