

# Über aromatische Oxamid- und Carbamid- derivate

von

Paul Camill Taussig.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Februar 1904.)

Die Kombination der Tatsachen, daß sich einerseits Karbamide allgemein durch Einwirkung von Kohlensäureester auf Ammoniak, respektive primäre und sekundäre Amine darstellen lassen, andererseits Kohlensäureester auch aus Oxalester gewonnen werden kann, ließ in mir die Frage auftauchen, ob man nicht, von den fertigen Oxamidderivaten ausgehend, direkt zu den betreffenden Harnstoffderivaten gelangen könnte.

Die Überführbarkeit des Oxamids selbst in Harnstoff ist bereits durch eine bis in das Jahr 1847 zurückreichende Arbeit von Williamson<sup>1</sup> nachgewiesen; dieser erhielt nämlich Harnstoff, »als er Oxamid mit Quecksilberoxyd in einem Probierglase über der Weingeistflamme erhitzte«. Liebig erhielt übrigens ebenfalls Harnstoff, indem er — wie es a. a. O. knapp vorher heißt — Oxamiddämpfe durch ein rotglühendes Rohr hindurchleitete.

In einem Falle ist auch die Überführung eines Derivates des Oxamides in eines des Karbamides ausgeführt worden, und zwar von A. W. Hofmann<sup>2</sup> bei seinen Arbeiten über Anilide.

---

<sup>1</sup> »Mémoires du congrès scientif. de Venise 1847«, zitiert im Lehrbuch der organischen Chemie von Ch. Gerhardt, übersetzt vom Verfasser und Dr. R. Wagner (Leipzig 1854), p. 457.

<sup>2</sup> Annalen, 74, 33.

Er fand, daß sich bei der Destillation von Oxanilid für sich oder besser mit Phosphorpentoxyd neben Phenylisocyanat in ganz geringer Menge auch Diphenylharnstoff bildet.

Daß die Überführung der Oxalyl- in die Carbonylgruppe eine in verschiedenen Körperklassen ausführbare Reaktion ist, geht aus einer Beobachtung von Viktor Meyer und Max Wittenberg<sup>1</sup> hervor. Dieselben erhielten nämlich beim Destillieren von Benzil über glühendes Bleioxyd Benzophenon.

Wie die besprochenen Beobachtungen erwarten ließen, haben auch meine im Folgenden mitgeteilten Versuche, Oxamid-derivate (und zwar mittels Quecksilberoxyd) in Harnstoff-derivate überzuführen, durchwegs ein positives Ergebnis geliefert. Sie erstrecken sich auf die Oxalyl-derivate von 6 primären aromatischen Basen (Anilin, *o*- und *m*-Toluidin, 4-Amino-1-3-Xylol, *o*-Tolidin und *m*-Nitrilanilin). Wie man sieht, sind die Amine teils *o*-, teils *m*-, teils *p*-substituiert. Unter den Substituenten befindet sich sowohl Methyl-, als die stark negativierende Nitrogruppe; die Oxalylgruppe, meist in offener Kette befindlich, ist in einem Falle (Oxalyl-*o*-Tolidin) auch in einer ringförmigen Verbindung vorhanden. Da die Reaktion in allen diesen Fällen gelang, scheint sie von recht allgemeiner Anwendbarkeit zu sein; vielleicht wird die Überführung der Oxalyl- in die Carbonylgruppe, beziehungsweise Herausnahme der CO-Gruppe mittels Quecksilberoxyd nicht bloß bei Oxamiden, sondern auch in anderen Körperklassen ausführbar sein.

### Carbanilid aus Oxanilid.

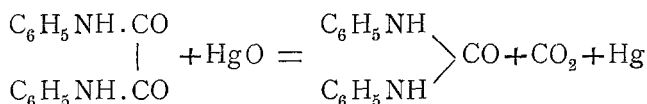
Das Oxanilid bereitete ich mir auf die von Gerhardt<sup>2</sup> angegebene Methode. Es wird ein inniges Gemenge von Diphenyl-oxamid und rotem Quecksilberoxyd in molekularen Mengen hergestellt und 5 bis 10 g davon aus einer kleinen Retorte mit zunächst leuchtender freier Flamme erhitzt; dabei hat es sich

---

<sup>1</sup> Berichte, 16, 501.

<sup>2</sup> Annalen, 60, 308.

in diesem sowie ähnlichen Fällen als zweckmäßig erwiesen, durch eine bis zum Boden der tubulierten Retorte reichende Röhre einen schwachen Kohlensäurestrom zu leiten, um die bei der Reaktion gebildeten Dämpfe so rasch als möglich von den heißen Retortenwänden in die Vorlage hinüberzuführen. Während das Gemenge niederschmilzt, beschlägt sich der Helm und später der Hals der Retorte mit weißen, strahligen Kristallen; alsbald geht die Hauptreaktion bei zirka 350° nach der Gleichung



sichtbar vor sich, indem sich lebhaft Gasblasen entwickeln, die sich als Kohlendioxyd erweisen, während ein weißer Nebel in die Vorlage übergeht. Bei fortgesetztem Erhitzen gelangen Quecksilbertröpfchen aus dem Innern der Retorte bis in den Hals derselben.

Das gewonnene Destillat löst sich größtenteils in heißem Weingeist leicht auf (etwaige ungelöst bleibende Partikelchen, von unverändert sublimiertem Oxanilid herrührend, das in wässrigem Alkohol unlöslich ist, sind abzufiltrieren) und kristallisiert aus demselben beim Erkalten in haarförmigen Gebilden; es erweist sich durch den Schmelzpunkt bei 235°<sup>1</sup>, der mit dem nach Baeyer<sup>2</sup> bereiteten Diphenylcarbamid übereinstimmt, sowie eine Analyse in der Tat als Carbanilid.

0·2501 g Substanz gaben 0·6706 g Kohlensäure und 0·1291 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ON}_2$
C .....	73·13	73·51
H .....	5·78	5·71

Die Ausbeute an Carbanilid beträgt 20 bis 25% des angewendeten Oxanilides, indem bei der hohen Reaktions-

<sup>1</sup> Weith, B. 9, 821.

<sup>2</sup> Annalen, 131, 252.

temperatur ein großer Teil als verkohlter Retortenrückstand verloren geht; dieselbe läßt sich weder durch Anwendung von Vakuum bei der Destillation, weil dabei das Oxanilid größtenteils unverändert sublimiert, noch durch allmähliches Erhitzen z. B. im Ölbad, steigern.

### *o*-Ditolylharnstoff aus *o*-Oxaltoluid.

Viel reicher gestaltet sich die Ausbeute beim *o*-Oxaltoluid, das bei der Destillation mit Quecksilberoxyd 40 bis 50% *o*-Ditolylharnstoff liefert, indem die Reaktion bei niedrigerer Temperatur, im übrigen aber der im Vorhergehenden beschriebenen ganz analog verläuft. Das aufgefangene Produkt ist rein weiß und besteht ausschließlich aus dem Harnstoffe, den ich nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol mit konstantem Schmelzpunkte von 250° erhielt, so daß ich ihn durch Verbrennung identifizierte.

0·2008 g Substanz gaben 0·5508 g Kohlensäure und 0·1185 g Wasser.

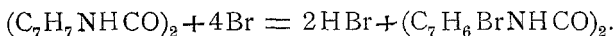
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{16}ON_2$
C .....	74·76	74·94
H .....	6·76	6·73

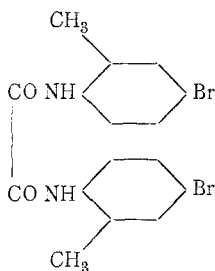
### Dibrom-*o*-Oxaltoluid.

Bei dieser Gelegenheit versuchte ich, da dies bisher beim Oxal-*o*-Toluid noch nicht geschehen ist, dessen Bromierung, was mich zu zwei im Folgenden beschriebenen Bromprodukten führte.

Läßt man zur heiß gesättigten, fast kochenden Lösung von Oxal-*o*-Toluid in Eisessig (1 Molekül) elementares Brom (2 Moleküle), langsam zutropfen, so geht die Reaktion unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung nach der Gleichung vor sich:



Nachdem die erste Hälfte des Broms zugeflossen ist, beginnen sich weiße Nadeln auszuscheiden, die sich nach beendeter Reaktion beim Erkaltenlassen reichlich vermehren. Durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol, in dem das Produkt nur wenig löslich ist, und nachheriges Umkristallisieren aus Eisessig oder Benzol gelangte ich zu einem schließlich bei 254 bis 255° konstant schmelzenden Körper, der durch Verbrennung und Brombestimmung als Dibromprodukt des Oxaltoluids, und zwar analog dem von Dyer und Mixter<sup>1</sup> beschriebenen *p*-Dibromoxanilid, durch den unten beschriebenen Konstitutionsnachweis als



anzusprechen ist.

I. 0·3159 *g* Substanz gaben 0·5221 *g* Kohlensäure und 0·1034 *g* Wasser.

II. 0·2068 *g* Substanz gaben 0·1809 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2$
C .....	45·06	45·07
H .....	3·63	3·32
Br .....	37·26	37·53

Dieser Körper stellt weiße, glänzende Nadeln dar, ist in der Siedehitze leicht löslich in Anilin und Nitrobenzol, löslich in Benzol, Toluol, schwerer in Eisessig und aus allen diesen Lösungsmitteln prächtig kristallisierend, in heißem Wasser unlöslich und wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen.

<sup>1</sup> Am. Chem. Journal, 8, 35; zitiert in Ber. Ref. 20, 214.

Beim Behandeln mit 20prozentigem, alkoholischem Kali löst sich das Produkt leicht auf und läßt sich bei mehrstündigem Kochen am Rückflußkühler verseifen. Es bildet sich ein Niederschlag von in Alkohol unlöslichem Kaliumoxalat, während das entstehende Bromtoluidin in Lösung bleibt. Nachdem ich den Alkohol verdampft hatte, konnte ich letzteres in einem Strom von Wasserdampf überdestillieren. Das sich abscheidende, in Äther aufgenommene Öl lieferte beim freiwilligen Verdunstlassen des Lösungsmittels harte, weiße Kristallblättchen, die bei 57 bis 58° schmolzen und die charakteristischen Eigenschaften des 5-Brom-2-Aminotoluols<sup>1</sup> aufwiesen. Identifiziert wurde das Produkt als *m*-Brom-*o*-Toluidin durch sein salpetersaures Salz,<sup>2</sup> das bei 182° unter Zersetzung schmelzende, lange Nadeln bildet; durch Darstellung von Acetyl-*m*-Brom-*o*-Toluidin vom Schmelzpunkte 156°,<sup>2</sup> schließlich durch Überführung in *m*-Brombenzoesäure (Schmelzpunkt 153°), was durch Austausch der Amidogruppe durch Wasserstoff und Oxydation des gebildeten *m*-Bromtoluols mittels Chromsäuregemisch bewerkstelligt wurde.

### Monobrom-*o*-Oxaltoluid.

Neben dem im Vorhergehenden beschriebenen Körper entstand durch Anwendung eines Überschusses an Oxaltoluid ein bloß einfach bromiertes Produkt, das durch den Schmelzpunkt bei 186° seine Anwesenheit neben dem viel höher schmelzenden Dibromprodukte verriet. Die Analysen lieferten den Beweis für  $C_{16}H_{15}O_2N_2Br$ .

- I. 0·1730 g Substanz gaben 0·3508 g Kohlensäure und 0·0715 g Wasser.  
 II. 0·4173 g Substanz gaben 0·2224 g Bromsilber.

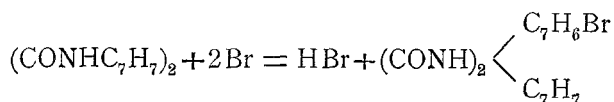
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{15}O_2N_2Br$
C .....	55·30	55·30
H .....	4·59	4·37
Br.....	22·68	23·04

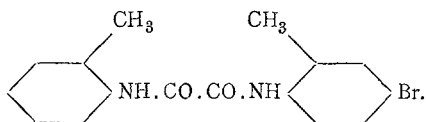
<sup>1</sup> Wroblewski, Annalen, 168, 162.

<sup>2</sup> Wroblewski, l. c.

Diese Verbindung wurde durch ihre Löslichkeit in Alkohol von dem Dibromprodukte getrennt und kristallisiert aus demselben in haarfeinen, verfilzten Nadeln; in Benzol und Eisessig ist sie leicht löslich, in heißem Wasser nicht ganz unlöslich; gleich dem vorigen Produkte ist sie unzersetzt destillierbar. In überwiegender Menge wird sie gewonnen, wenn man zu der Oxaltoluidlösung die für seine Bildung berechnete Menge Brom gibt, wobei die Reaktion im Sinne der Gleichung



vor sich geht. Dieser Körper hat gemäß der wie oben ausgeführten Verseifung, die hier neben Oxalsäure und *m*-Brom-*o*-Toluidin auch noch Toluidin liefert, die Formel



### Dixylylharnstoff aus Oxalxylid.

In gleicher Weise und ebenso befriedigender Ausbeute wirkt Quecksilberoxyd auf das Oxamid des 4-Amido-1,3-Xylols. Ich stellte mir dasselbe nach Mauthner und Suida<sup>1</sup> aus technischem Xylidin und Oxalsäurediäthylester dar und erhielt z. B. aus 0·53 g Oxalxylid und 0·39 g HgO 0·26 g Destillat, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol und sechsmaligem aus Eisessig durch den Schmelzpunkt als Dixylylharnstoff identifiziert werden konnte. Sowohl der nach dem Baeyer'schen<sup>2</sup> Verfahren bereitete, aus Alkohol und Eisessig umkristallisierte als auch der in obiger Weise gewonnene Harnstoff, als auch ein Gemisch der beiden, schmolz bei 260 bis 262°.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 9, 746.

<sup>2</sup> Genz, Ber., 3, 227.

### *m*-Ditolylharnstoff.

*ab*-Di-*m*-Tolylharnstoff ist bisher auf drei Arten dargestellt worden: Von Cosack<sup>1</sup>

1. durch Erhitzen von feuchtem *m*-Tolylurethan;
2. nach der Weith'schen Methode durch Erhitzen von *m*-Toluidin mit Monotolylharnstoff auf 150° bis 160°, ferner von Gattermann und Cantzler<sup>2</sup> aus *m*-Tolylcyanat und *m*-Toluidin.

Diesen Darstellungsweisen habe ich zwei weitere hinzugefügt und zwar neben der von der Oxamidverbindung ausgehenden auch die mittels gewöhnlichen Harnstoffes nach Baeyer, um durch Vergleichung der Produkte deren Identität untrüglich zu erweisen.

#### a) Aus *m*-Toluidin und Harnstoff.

Beim Zusammenbringen von 3 g *m*-Toluidin mit 1 g Harnstoff und Erhitzen mit Kühlröhre schmilzt der Harnstoff zunächst unter der Flüssigkeit und tritt bei fortgesetztem Kochen des Gemisches mit der Base unter lebhafter Ammoniakentwicklung in Wechselwirkung. Ist dieselbe beendet (nach zirka 5 Minuten), so erstarrt die Flüssigkeit rasch nach dem Entfernen der Wärmequelle in kurzen Nadeln, die in heißem Alkohol leicht löslich sind und sich bereits bei einmaligem Umkristallisieren in weißen, glänzenden Nadeln von großer Reinheit abscheiden. Schmelzpunkt 221°.

#### b) Aus *m*-Tolyloxamid.

Dasselbe erhält man durch Erhitzen von *m*-Toluidin und Oxalsäure auf die von Bladin<sup>3</sup> angegebene Weise als bei 131° schmelzende, in Alkohol sehr leicht lösliche Blätter. Mit 4 g davon und 3·4 g HgO führte ich die Destillation aus, wobei ich ein gelbliches Produkt auffing, das aus Alkohol und Eisessig gereinigt wurde. Dabei entstanden kurze, weiße Nadeln,

---

<sup>1</sup> Ber. 13, 1090.

<sup>2</sup> Ber. 25, 1089.

<sup>3</sup> Bulletin de la société chimique, 41, 130.



während bei vorsichtigem, langsamem Kristallisierenlassen aus der verdünnten alkoholischen Lösung lange, durchscheinende Spieße, zu Drusen vereinigt, herauswuchsen. Der Schmelzpunkt wurde bei  $221^{\circ}$ <sup>1</sup> konstant gefunden; ebenso schmolz ein Gemisch dieses mit dem im Vorigen beschriebenen Körper bei  $221^{\circ}$ . Ausbeute 60%.

0·1873 g Substanz gaben 0·5133 g Kohlensäure und 0·1123 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{16}ON_2$
C .....	74·74	74·94
H .....	6·71	6·73

#### *o*-Tolidinoxalat.

Dasselbe fällt beim Zusammenbringen einer alkoholischen Lösung von *o*-Tolidin (1 Molekül) mit in Alkohol gelöster Oxalsäure (1 Molekül) als unlösliches, weißes Kristallpulver heraus, während die etwaigen Verunreinigungen des Tolidins gelöst bleiben. Das Salz ist in kochendem Wasser löslich und kristallisiert aus demselben in flimmernden Blättchen. Wenn man seine kochende wässrige Lösung schwach alkalisch oder ammoniakalisch macht, so erhält man eine Fällung von schön weißkristallisiertem und besonders reinem Tolidin. Das Salz wurde durch Bestimmung der Oxalsäure analysiert, die aus der wässrigen, schwach essigsauren Lösung mittels Chlorcalcium in der Siedehitze als Calciumoxalat gefällt und als Calciumoxyd gewogen wurde.

0·9406 g Substanz gaben 0·1745 g Calciumoxyd, entsprechend 0·2804 g Oxalsäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_8N)_2(COOH)_2$
Oxalsäure ...	29·82	29·80

<sup>1</sup> Die Schmelzpunktsangaben der vorhin genannten Autoren sind  $203^{\circ}$  respektive  $217^{\circ}$ .

In bemerkenswertem Gegensatze zu den Oxalaten des Benzidins<sup>1</sup> einerseits, des *o*-Toluidins<sup>2</sup> andererseits, welche beim Erhitzen auf zirka 210°, beziehungsweise 140° unter Wasserabspaltung in das betreffende Oxamidderivat übergehen, gelingt das im vorliegenden Falle des oxalsauren Tolidins nicht, indem dasselbe bei zirka 215° unter Zerfall in die Zersetzungsprodukte der Oxalsäure und Tolidin schmilzt. Beim Erhitzen einer gewogenen Menge des Salzes erhielt ich als entweichende Gase CO, CO<sub>2</sub> und Wasserdampf, während gegen 70% — eine dem Tolidingehalte entsprechende Menge — als zähe Masse zurückblieb, die sich nach entsprechender Reinigung auch als Tolidin erwies.<sup>3</sup>

### Oxalyl-*o*-Tolidin.

Um also, wie ich es beabsichtigte, zu der Oxamidverbindung zu gelangen, konnte ich nicht von dem oxalsauren Salz ausgehen. Infolgedessen versuchte ich mit Oxaldiäthylester das angestrebte Ziel zu erreichen, was auch gelang.

<sup>1</sup> Borodine, Zeitschr. f. Chemie u. Pharm. 1860, p. 641.

<sup>2</sup> Ladenburg, Ber. 10, 1129.

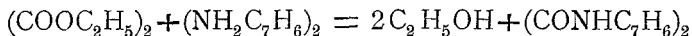
<sup>3</sup> Ähnlich verhält sich beim Erhitzen das von mir in einem anderen Zusammenhange dargestellte saure Dimethylanilinoxalat, das zuerst Harries (Ber. 27, 701, Fußnote) in Kürze beschrieb. Es ist in trockenem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos, riecht aber bei Gegenwart von Feuchtigkeit oder in Wasser, worin sehr leicht löslich, aufgelöst, infolge Hydrolyse deutlich nach Dimethylanilin. Der Körper schmilzt scharf und unzersetzt bei 144°. Beim weiteren Erhitzen zerfällt er vollständig in CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und Dimethylanilin. Die Analyse des Oxalates wurde analog der oben beschriebenen ausgeführt.

1·6826 g Substanz gaben 0·4461 g Calciumoxyd, entsprechend 0·7165 g Oxalsäure.

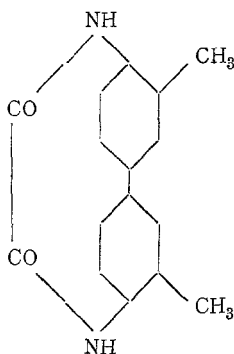
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N)(COOH) <sub>2</sub>
Oxalsäure ...	42·65	42·64

Gemäß der Reaktionsgleichung



wurden 3 g Oxaläther und 3·8 g Tolidin zusammengebracht und mehrere Stunden am Rückflußkühler erhitzt; dabei löst sich die Base zunächst in dem Ester klar auf, um bei fortgesetztem Erhitzen sich mit der Oxalylgruppe zu kondensieren. Die flüssige Masse wird rasch in eine Porzellanschale gegossen, wo sie unter Abscheidung von mikroskopischen Kristallen allmählich zähe und nach mehrtägigem Stehenlassen im Exsikkator hart und spröde wird, so daß man sie mit dem Pistill zu einem gelblichen Pulver zerreiben kann. Dasselbe ist aus Alkohol, Aceton oder Eisessig in weißen, flockigen Aggregaten kristallisierbar; der Körper schmilzt ohne Zersetzung bei 335°, wobei die Bestimmung in der zugeschmolzenen Kapillare in einem Bade von gleichen Teilen Kali- und Natronsalpeter vorgenommen wurde. Die Analyse stimmte auf das erwartete *o*-Oxalyltolidin, dessen Konstitution



durch die Darstellung und die Verseifungsprodukte des Körpers gegeben ist.

0·1543 g der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0·4106 g Kohlensäure und 0·0802 g Wasser.

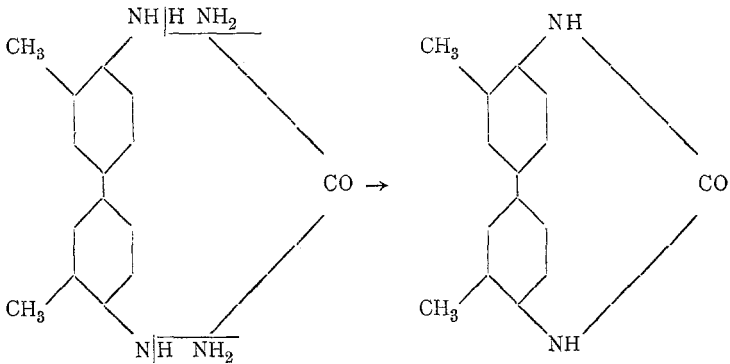
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$
C .....	72·57	72·12
H .....	5·77	5·31

Dasselbe wird nämlich beim Behandeln mit verdünntem Alkali auch in der Hitze nicht angegriffen, dagegen beim Kochen mit konzentriertem Alkali unter Wasseraufnahme wieder in Oxalsäure und Tolidin zurückgespalten, die beide nachgewiesen werden konnten. Außer den bereits genannten Lösungsmitteln wird es auch von konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte gelöst und durch Wasserzusatz unverändert gefällt. Mit Kaliumbichromat zeigt es keine Farbenreaktion.

### *o*-Tolidinharnstoff.

Anschließend an das Oxalyltolidin habe ich das Carbonyltolidin dargestellt und zwar, bevor ich die Überführung des Oxalyl- in das Carbonyltolidin versuchte, zunächst durch Kondensation von Tolidin mit Harnstoff unter Ammoniakaustritt.



Zu diesem Behufe werden 5 Teile reines Tolidin und ein Teil Harnstoff in alkoholischer Lösung zusammengebracht und der Alkohol verdampft, wobei bereits die letzten Anteile des Dampfes Ammoniak mit sich führen. Die nun trockenen Körper werden im Glycerinbad weiter erhitzt und bei einer Badtemperatur von 125 bis 130° aufeinander einwirken gelassen. Die Reaktion geht unter reichlicher Gasentwicklung vor sich; schließlich bleibt eine weißliche Masse zurück, die nach zweimaligem Auskochen mit Alkohol als weißes Pulver in befriedigender Ausbeute erhalten wird.

0·2801 *g* der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0·7727 *g* Kohlensäure und 0·1537 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{14}ON_2$
C .....	75·24	75·60
H .....	6·10	5·94

Dieser Harnstoff bildet einen sehr beständigen Körper, dessen Schmelzpunkt sehr hoch liegt. Wurde die Bestimmung in zugeschmolzenem Kapillarröhrchen in geschmolzenem Kalinatronsalpeter als Bad bei raschem Anheizen<sup>1</sup> vorgenommen, so konnte ich 355 bis 358° (korrigiert 370 bis 373°) ablesen, bis zu welcher Temperatur der Körper keine Veränderung zeigte, um sich dann glatt zu verflüssigen. Er ist zum Teil unzersetzt sublimierbar unter Zurücklassung von kohligem Rückstande. Analog dem Carbonylbenzidin<sup>2</sup> widersteht er fast allen Lösungsmitteln, nur in sehr viel Eisessig ist er in der Siedehitze löslich und fällt beim Abkühlen in weißen Flocken aus. Leichter löslich wird er in demselben auf Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und kann dann aus der erkaltenden Lösung in kleinen Nadeln kristallisiert erhalten werden. Auch in reiner Schwefelsäure löst er sich auf und fällt auf Wasserzusatz wieder aus. Mit Kaliumbichromat entsteht vorübergehend violette bis braune Färbung.

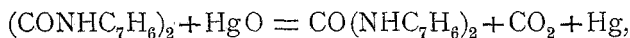
### Carbonyl- aus Oxalyltolidin.

Auch hier gelang die Abspaltung einer CO-Gruppe mittels Quecksilberoxyd, doch mußte dieselbe in einer gegenüber den besprochenen Fällen etwas modifizierten Weise vorgenommen werden, weil die Einwirkung bei den viel höher schmelzenden und sublimierenden Diphenylderivaten auch erst bei erhöhter Temperatur als früher beschrieben stattfindet. Es wurde ein Gemisch von 2·6 *g* Oxalyltolidin und 2 *g* HgO in einer zirka 20 *cm*

<sup>1</sup> Bei langsamem Erhitzen tritt leicht Dunkelfärbung ein, wodurch die Beobachtung unmöglich wird.

<sup>2</sup> Michler und Zimmermann, Ber. 14, 2178.

langen Röhre in dünner Schicht ausgebreitet und mit freier Flamme erhitzt, während durch die Röhre ein schwacher Kohlensäurestrom geleitet wurde. Die Hauptmenge des Destillates (gegen 1·2 g) setzt sich nicht weit von der Erhitzungsstelle am Ende der Röhre als bräunliche, harte, spröde Masse ab, während bis in den vorgelegten Alkohol fast nichts gelangte, sondern in demselben bloß während der Hauptreaktion lebhaft Gasblasenentwicklung (von der gebildeten Kohlensäure herührend) wahrnehmbar wurde. Der Prozeß geht auch hier im Sinne der Gleichung vor sich



indem das auf anderem Wege von mir gewonnene Carbonylolidin mit dem hier erhaltenen Körper in jeder Beziehung übereinstimmt. In Alkohol und Azeton (im Gegensatz zu der Oxalylverbindung) ganz unlöslich, wurde er zunächst durch Auflösen in erwärmter, konzentrierter Schwefelsäure, aus der er zum Teil in durchsichtigen, kleinen Prismen kristallisierte, und Herausfällen des in Lösung gebliebenen Hauptanteiles mit Eisessig und darauffolgendes Umkristallisieren aus Eisessig rein erhalten. Im Schmelzröhrchen zeigten beide Produkte als auch ihr Gemisch analoges Verhalten.

0·235 g Substanz gaben 0·6541 g Kohlensäure und 0·1204 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ON}_2$
C .....	75·62	75·57
H .....	5·94	5·68

#### *m*-Dinitrocarbanilid aus *m*-Dinitrooxanilid.

Schließlich wandte ich mich dem Studium des Verhaltens eines Oxamidderivates mit negativierenden Substituenten am Kerne gegen die trockene Oxydation zu und zwar wurde das *m*-Dinitrooxanilid als Beispiel herausgegriffen. Dasselbe ist

bereits von L. Weiß<sup>1</sup> mittels Oxaläthers und *m*-Nitranilin dargestellt worden; ich fand, daß sich dasselbe bequemer durch Zusammenerhitzen von Oxalsäure und *m*-Nitranilin auf zirka 150° darstellen läßt. Das neutrale *m*-Nitranilinoxalat, das man zunächst beim Zusammenbringen der genannten Komponenten in berechneter Menge erhält, stellt ein in heißem Wasser leicht lösliches Salz dar, das beim raschen Abkühlen der Lösung in kleinen, fast weißen Nadeln, doch bei langsamem Kristallisierenlassen in gelbdurchscheinenden, langen und feinen Gebilden sich abscheidet. Es schmilzt bei 119° unter Zersetzung. Bei längerem Erhitzen auf 150° bildet sich das Amid, das durch Auskochen mit Alkohol, in dem es fast unlöslich ist, und Umkristallisieren aus Nitrobenzol gereinigt, ein weißes Kristallpulver mit den von L. Weiß a. a. O. beschriebenen Eigenschaften darstellt.

Den zugehörigen Harnstoff konnte ich im vorliegenden Falle nicht durch Destillation aus dem reinen Oxamid-derivate gewinnen, da dabei vollständige Zersetzung eintrat. Dagegen gelang die Reaktion mit dem Rohprodukte der Einwirkung von *m*-Nitranilin auf Oxalsäure, weil dieses, wahrscheinlich infolge anwesender, den Schmelzpunkt herabdrückender Fremdkörper, ein Arbeiten bei niedrigerer Temperatur gestattet.

In einer Eprouvette erhitzte ich über freier Flamme 2·7 g *m*-Nitranilin mit 1·3 g kristallisierter Oxalsäure, bis die Gasentwicklung größtenteils beendet war, fügte zu der noch geschmolzenen Masse 2·2 g HgO in drei Portionen hinzu und erwärmte vorsichtig weiter, bis auch hier die Gasblasenbildung, die die ganze Masse aufblähte, aufhörte. Es blieb eine dunkelgraue, rasch erhärtende Masse zurück, die ich mit wenig Alkohol auskochte und filtrierte; es resultierte daraus ein hellgrauer Rückstand, bestehend aus organischen Zersetzungsprodukten und Quecksilber in feinst verteilter Zustande, während die gelbe alkoholische Lösung den gesuchten Harnstoff enthält; er scheidet sich beim freiwilligen Verdunstenlassen der Lösung in hellgelben Kristallflocken aus, die durch

---

<sup>1</sup> N. Handw. 4, 956.

Auflösen in wenig Alkohol und Fällern mit Wasser rein erhalten werden können und beim Absaugen ein gelbes Pulver in zirka 65prozentiger Ausbeute darstellen, dessen Schmelzpunkt bei 233° konstant und übereinstimmend mit dem von Losanitsch<sup>1</sup> angegebenen gefunden wurde. Auch in den übrigen Eigenschaften stimmt der Körper mit dem von Brückner<sup>2</sup> beschriebenen *m*-Dinitrocarbanilid überein, der denselben durch Entschwefeln mittels PbO aus  $\text{CS}(\text{NHC}_6\text{H}_4(m)\text{NO}_2)_2$  erhielt.

0·2727 g Substanz gaben 0·5167 g Kohlensäure und 0·0862 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_4$
C .....	51·66	51·59
H .....	3·54	3·34

Bei diesen Versuchen wurde ich von dem Vorstande des I. chemischen Universitätslaboratoriums zu Wien, Herrn Professor Wegscheider, durch freundliche Unterweisung und Ratschläge wesentlich gefördert.

Ich bitte ihn, an dieser Stelle den Ausdruck meines tiefgefühlten Dankes entgegenzunehmen.

---

<sup>1</sup> Ber. 16, 50. Vergl. die Angaben von Curtius (J. pr. Ch. N. F. 52, 213) und Struve und Radenhausen (J. pr. Ch. N. F. 52, 229).

<sup>2</sup> Ber. 7, 1236.