häufigem Umrühren einige Zeit damit in Berührung gelassen. Die Einwirkung tritt unter Erwärmung rasch ein, intensiver Geruch nach Chlorpikrin macht sich bemerkbar und das Nitro- β -naphtochinon verwandelt sich in einen weissen Körper. Man filtrirt dann ab, wäscht aus, entfernt entstandenen kohlensauren Kalk mit verdünnter Salzsäure und krystallisirt aus heifser verdünnter Essigsäure um.

Die Ausbeute an Lacton ist eine recht gute, und die Methode rasch und leicht ausführbar, sie ist viel bequemer als die zuerst angewandte — Einwirkung von Chlor auf Nitro- β -naphtochinon in Eisessiglösung und Zusatz von Wasser —, auch ist das Product bedeutend reiner.

Durch diese Methode ist auch das Dichlormethylenphtalyl leicht zugänglich geworden, es ist nur nöthig das Rohproduct der Einwirkung von Chlorkalk auf Nitro- β -naphtochinon in heifsem Alkohol zu lösen, ausreichend Kaliumacetat zuzusetzen, einige Minuten zu kochen und dann mit Wasser zu versetzen. Das Dichlormethylenphtalyl scheidet sich aus und kann durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht gereinigt werden.

Ueber Amido- und Urethano-Tolyloxamsäuren;

von *Hugo Schiff* und *A. Vanni*.

(Eingelaufen den 4. October 1891.)

Unterwirft man p-Phenylendiamin der Einwirkung von Aethylchloroformiat, so entsteht neben dem bei 193° schmelzenden p-Phenylurethan $C_6H_4(NH.CO_2Ae)_2$ auch in geringer Menge das Chlorhydrat des bei 73° schmelzenden Amido-phenylurethans $C_6H_4(NH_2)NH.CO_2Ae$, welches letztere früher

bereits auf anderem Wege erhalten wurde. Führt man in die Amidgruppe dieser letzteren Verbindung ein anderes Radikal substituierend ein, so wird, nach den jetzt allgemeiner gültigen Theorien, stets dieselbe Verbindung erhalten werden, auch wenn man dieses zweite Radikal *zuerst* in das Phenyldiamin einführt und dann in der so entstandenen Verbindung auf die noch unberührte Amidgruppe Aethylchloroformiat einwirken läßt. Anders wird es sich aber verhalten, wenn noch ein drittes Wasserstoffatom des Benzolkerns substituiert ist und die beiden Amidgruppen bezüglich dieses dritten Substituenten nicht symmetrisch gruppirt sind. Nimmt der dritte Substituent die Stellung (1) ein, dann wird (1-2-6) und (1-3-5) sich verhalten wie das Phenyldiamin; dies wird aber nicht der Fall sein bei den vier übrigen Stellungen. Bei diesen wird man verschiedene Verbindungen erhalten, je nachdem man von zwei verschiedenen Radikalen das eine oder das andere *zuerst* substituierend in eine der beiden Amidgruppen einführt. Wir haben in dieser Beziehung die Verbindungen studirt, welche aus dem gewöhnlichen Toluylendiamin C_6H_3 .
 $\overset{1}{CH_3}.\overset{2}{NH_2}.\overset{3}{NH_2}$ entstehen, wenn man in die beiden Amidgruppen Aethoxalyl ($-C_2O_2.OAe$) und Aethocarbonyl ($-CO.OAe$) an die Stelle von je einem Wasserstoffatom beider Gruppen substituiert und je nachdem man das eine oder das andere dieser beiden Radikale *zuerst* eintreten läßt. Als Ausgangspunkt dienten hierbei die beiden Verbindungen

Amidotolyloxamäthan,

und *Amidotolyurethan,*

mit welchen wir uns hier zunächst zu beschäftigen haben.

I. Amidotolyloxamäthan.

Dasselbe ist bereits vor längerer Zeit von Tiemann durch Kochen einer Lösung von Toluylendiamin und Oxaläther in absolutem Alkohol dargestellt worden. Tiemann hat hierbei unbeachtet gelassen, daß die alkoholische Mutterlauge noch das weiter unten zu beschreibende, in Alkohol sehr lösliche *Toluylendioxamäthan* $C_7H_6(NH.C_2O_2.OAc)_2$ enthält. Ohne Zusatz von Alkohol wirken beide Körper fast gar nicht aufeinander ein und auch bei Zusatz von *absolutem* Alkohol schreitet die Bildung des Oxamäthans nur sehr langsam fort. Einen rascheren Fortschritt erzielt man durch Anwendung von schwach gewässertem Alkohol, etwa von 95 pC. Die geringe Wassermenge bewirkt wohl die Bildung einer sehr kleinen Menge von Aethyloxalsäure, welche sich mit der Base salzartig zu

verbindet, während der überschüssige Oxaläther, unter Bildung einer neuen Menge von Aethyloxalsäure, das Salz zu Amidotolyloxamäthan entwässert. Unter diesen Verhältnissen entsteht zugleich eine gewisse Menge von *Amidotolyloxamsäure* $C_7H_6.(NH_2).NH.C_2O_2.OH$, auf welche wir weiter unten zurückkommen werden. In den Mutterlaugen findet sich ebenfalls das oben erwähnte Toluylendioxamäthan.

Am besten nimmt man auf 40 Th. Toluylendiamin 50 Th. Oxaläther und 170 bis 200 Th. Alkohol von 93 bis 95 pC. Hat sich nach 10 bis 12 stündigem Kochen am Rückflusskühler eine gewisse Menge des Products abgeschieden, dann tritt stoffsweises Kochen ein und die Reaction schreitet kaum weiter fort. Nach der Filtration giebt das Filtrat beim Kochen eine weitere Portion und man kann in dieser Weise, täglich das

Product abfiltrirend und noch etwas Oxaläther zufügend, etwa vier oder fünf Tage lang fortfahren. Das stofsweise Kochen tritt dann immer nach kürzerer Zeit ein und wird zuletzt so heftig, dafs es nicht rathsam ist, die Operation weiter fortzuführen.

Auf 100 g Toluylendiamin erhält man in solcher Weise gegen 110 g eines krystallinischen gelben Products, welches wechselnde, manchmal nicht unbedeutende, Mengen von Amidotolyloxamsäure enthält. Wird aus der Mutterlauge der Alkohol abdestillirt, so geht mit demselben der gröfste Theil des noch unverbrauchten Oxaläthers über; dieser Alkohol dient für eine neue Operation.

Der syropöse Rückstand erstarrt im Verlauf mehrerer Tage krystallinisch. Durch verdünnte Salzsäure wird daraus ein weiterer Antheil von Amidotolyloxamäthan ausgezogen, welches aus der salzsauren Lösung durch Natriumcarbonat gefällt wird. Die nicht in Salzsäure löslichen Antheile des Abdampfungsrückstands enthalten Toluylendioxamäthan und etwas Amidotolyloxamsäure.

Im Ganzen erhält man nahezu das Gewicht des Toluylendiamins an Oxamäthan.

Amidotolyloxamäthan kann auch erhalten werden, indem man gleiche Moleküle von Toluylendiamin und Aethyloxamat $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{OAe}$ in *concentrirter*, absolut alkoholischer Lösung einen Tag lang am Rückflufskühler kochen läfst. Wendet man verdünnte alkoholische Lösungen an, dann entweicht das bei der Reaction gebildete Ammoniak nicht vollständig, sondern reagirt auf bereits gebildetes Amidotolyloxamäthan unter Erzeugung eines später zu besprechenden Amids, dessen Gegenwart die Reinigung des Oxamäthans sehr erschwert. Dasselbe Amid entsteht aber fast ausschliesslich, wenn Toluylendiamin und Aethyloxamat bei nicht zu hoher Temperatur geschmolzen erhalten werden.

Während das mittelst Oxaläther dargestellte Amidotolyloxamäthan durch öfteres Umkrystallisiren nur schwierig fast farblos erhalten wird und bei 166 bis 168° schmilzt, kann das mittelst Aethyloxamat dargestellte Präparat durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol in fettglänzenden farblosen Blättchen gewonnen werden, welche bei 168 bis 170° schmelzen. Die in beiden Weisen dargestellten Präparate geben dieselben Umwandlungsproducte, so dafs die Vermuthung, es läge eine Isomerie vor, sich nicht bestätigt fand *).

Es soll hier noch bemerkt werden, dafs die Darstellung des Amidotolyloxamäthans im zugeschmolzenen Rohr oder in einem Digestor keinerlei Vortheile darbietet. Das Product ist dunkler gefärbt und schwieriger zu reinigen. Aufserdem erreicht die Reaction bald eine Gränze, einen Gleichgewichtszustand, über welchen hinaus die Umwandlung nicht fortschreitet, wenn das gebildete Product nicht von der Flüssigkeit getrennt wird **).

*) In einem einzigen Falle wurde der Schmelzpunkt 173° beobachtet, ich vermute aber dafs das Präparat etwas Amidotolyloxamsäure enthielt.

**) *Toluylendiamin und Aethylmalonäther.* — Unter sonst gleichen Verhältnissen wirken beide Körper nicht auf einander ein, auch nicht im geschlossenen Rohr bei 120°. Beim Abdestilliren des Alkohols krystallisirt das Toluylendiamin unverändert aus, nebst einer kleinen Menge eines auch in kochendem Alkohol nur sehr wenig löslichen Pulvers, welches aus kochendem Eisessig in farblosen Krystallflocken anschiefst. Es verhält sich wie die Verbindung $C_7H_6\langle\begin{smallmatrix} NH \\ NH \end{smallmatrix}\rangle C_7O_2$ und ist wahrscheinlich das entsprechende Toluylenmalonamid $C_7H_6\langle\begin{smallmatrix} NH.CO \\ NH.CO \end{smallmatrix}\rangle CH_2$. Es löst sich leicht und unzersetzt in concentrirter Schwefelsäure. Bei allmählichem Zusatz von wenig Salpetersäure färbt sich die Lösung tief kirschroth und enthält dann ein Nitroproduct, welches durch Wasser gefällt wird und aus kochendem Alkohol krystallisirt erhalten werden kann. Die geringen zu Gebote stehenden Mengen waren zur Ausführung von Analysen nicht genügend.

Aus den späten Erörterungen wird sich ergeben, daß diesem Amidotolyloxamäthan die Constitution zukömmt :

Acetylamidotolyloxamäthan,

Das Oxamäthan löst sich in heißem Acetanhydrid leicht auf und die Lösung erstarrt allmählich zum Krystallbrei. Aus kochendem Alkohol krystallisirt die Verbindung in farblosen Blättchen; in kaltem Alkohol ist sie kaum löslich; sie schmilzt bei 192° und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch.

0,325 g, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 28,8 cbcm trockenen Stickstoff bei 15,4° und 758 mm = 27,4 cbcm corr. = entspr. 0,03414 g oder 10,5 pC. N.

Berechnet 10,6 pC.

Sulfocarbaniotolyloxamäthan,

Aequimolekulare Mengen von Oxamäthan und Phenylsenföl werden in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung kurze Zeit erwärmt. Beim Erkalten erstarrt sie zu farblosen Krystallen, welche man aus Weingeist umkrystallisirt. Hierbei bleibt eine in Alkohol nur sehr wenig lösliche Substanz ungelöst. Die aus der abgegossenen Lösung anschiefsenden Krystalle schmelzen bei 154 bis 155°.

I. 0,4026 g gaben 39,8 cbcm trockenen Stickstoff bei 17,5° und 753 mm = 37,05 cbcm corr. = 0,0464 g N.

II. 0,3481 g gaben 34,5 cbcm trockenen Stickstoff bei 17° und 756 mm = 32,3 cbcm corr. = 0,0405 g N.

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
N	11,76	11,54	11,64.

Die oben erwähnte, in Alkohol wenig lösliche Verbindung bildet ein gelbliches sandiges Pulver, welches bei 198° schmilzt und ebenfalls Schwefel enthält. Beim Schmelzen mit Kalihydrat giebt die Verbindung Anilin und in der Schmelze ist Oxalat enthalten.

0,2406 g gaben 0,1873 BaSO₄ entspr. 0,0257 S = 10,68 pC.

Durch kochenden Weingeist wurde dieses Präparat in zwei Fractionen gespalten.

Erste Fraction :

0,1933 g gaben 0,1486 BaSO₄ entspr. 0,0204 S = 10,55 pC.

Zweite Fraction :

0,2185 g gaben 0,1743 BaSO₄ entspr. 0,0239 S = 10,95 pC.

Die in Alkohol wenig lösliche Verbindung scheint hiernach durch Austritt von Alkohol aus dem zuerst erzeugten Senfölderivat entstanden zu sein. Auch ihrer Stabilität entspricht die Formel :

für welche sich der Schwefelgehalt zu 10,3 pC. berechnet.

Die Einwirkung von Senfölen auf Amine, namentlich bei Gegenwart von Alkohol, verläuft häufig in complicirter Weise und giebt eine Anzahl von Nebenproducten. Dies scheint auch hier der Fall zu sein. Beim Umkrystallisiren des Senfölderivats bleiben in den letzten Mutterlaugen mindestens noch zwei krystallisirte Verbindungen, namentlich eine in glänzenden, bei 136 bis 138° schmelzenden Blättchen anschießende, welche sich schwefelhaltig erwies, aber wegen der geringen Menge nicht eingehender untersucht werden konnte.

Amidotolyloxamäthan ist in Schwefelkohlenstoff nur wenig löslich. Wird eine alkoholische Lösung des Oxamäthans mit Schwefelkohlenstoff versetzt und die Mischung zwei Tage lang im Einschlussrohr auf 100° erwärmt, so entweicht beim Oeffnen viel Schwefelwasserstoff und die Lösung enthält auch in diesem Falle verschiedene, zum Theil gut krystallisirende Verbindungen,

welche sich nur schwer trennen und reinigen lassen und auf deren weiteren Untersuchung wir verzichten mußten.

Toluylenoxamid,

Die bei dem Umkrystallisiren des Amidotolylloxamäthans bleibenden Rückstände wurden benutzt, um dessen Verhalten bei höherer Temperatur zu studiren. Die geschmolzene Masse wurde einen Tag lang im Schwefelsäurebad bei etwa 180° erhalten. Austritt von Alkohol konnte hierbei durch die Jodoformreaction nachgewiesen werden. Das Rohproduct war von dunkelbrauner Farbe. Kochender Alkohol zieht daraus einen Theil der färbenden Stoffe aus und läßt eine, darin fast nicht lösliche, gelbe Verbindung zurück, welche bei 235° zu sintern anfangt, sich aber erst gegen 260° vollständig unter Kohleabscheidung und Gasentwicklung zersetzt. Mit concentrirter Kalilauge gekocht, löst sich die Verbindung allmählich vollständig auf, ohne daß sich Ammoniak entwickelte. Die Lösung enthält Oxalat; an ihrer Oberfläche scheidet sich das Toluylendiamin harzartig ab *).

0,206 g gaben 0,4616 CO₂ entspr. 0,1258 C und 0,0975 H₂O entspr. 0,0108 H.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	61,36	61,11
Wasserstoff	4,55	5,25.

*) Wird eine sehr geringe Menge von Toluylendiamin in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit einem Kryställchen von Kaliumchlorat sehr schwach erwärmt, so nimmt die Lösung in kurzem eine hell violettrothe Farbe an. Nach längerer Zeit zeigt sich die Färbung auch in der Kälte. Es ist vorauszusetzen, daß auch andere aromatische Amine sich ähnlich verhalten, aber im gegebenen Fall hat diese Reaction nur öfters zur Erkennung von abgetrenntem Toluylendiamin gedient.

Trotz des viel zu hoch gefundenen Wasserstoffs scheint die, einer weiteren Reinigung nicht zugängliche Verbindung, ihrem Verhalten nach, Toluylenoxamid zu sein. Sie ist in fast allen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich aber unverändert in concentrirter Schwefelsäure. Diese Lösung färbt sich mit sehr wenig Salpetersäure blutroth und Wasser fällt dann eine Nitroverbindung, welche aus Alkohol sich in gelben krystallinischen Flocken abscheidet. Diese lösen sich in Schwefelsäure wieder mit blutrother Farbe.

Eine sich wie Toluylenoxamid verhaltende Verbindung, welche sich ebenfalls gegen 260° vollständig zersetzte, wurde erhalten, als man Amidotolyloxamäthan acht Stunden lang mit Wasser rückfließend kochen ließ und den Rückstand mit heißem Wasser und dann mit warmem Alkohol auszog.

Zur Controle wurde versucht, dieselbe Verbindung direct aus dem wohlkrystallisirten Oxalat des Toluylendiamins darzustellen. Wird dasselbe im Oelbade einige Zeit auf 160° erhitzt, dann wird Wasser abgeschieden und es bleibt eine poröse dunkel gefärbte Schmelze. Diese wurde mit Wasser, mit verdünnter warmer Kalilauge und schließlicly mit kochendem Alkohol ausgezogen. Die noch gelb gefärbte Verbindung zersetzte sich unter anfangender Schmelzung oberhalb 255° und verhielt sich sonst in jeder Beziehung wie die aus dem Oxamäthan erhaltene, scheint aber reiner als diese zu sein. Im Mittel der Analysen verschiedener Portionen wurde erhalten :

	C	H	N
	61,45	4,90	16,0 pC.
berechnet	61,36	4,55	15,9 „

Bei den beiden letzteren Bereitungsweisen wird aus dem alkalischen Auszug durch Essigsäure ein krystallinisches Pulver gefällt, welches sich als Amidotolyloxamsäure auswies.

II. Amidotolylurethan,

Läfst man Aethylchloroformiat in eine abgekühlte weingeistige Lösung von gewöhnlichem Toluylendiamin eintropfen, dann bildet sich das schon von Lussy*) beschriebene Toluylendiurethan $\text{C}_7\text{H}_6(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OAe})_2$, welches sich in farblosen, bei 137° schmelzenden Krystallen ausscheidet und durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist in langen Prismen erhalten werden kann.

Dieses Diurethan ist eine sehr stabile Verbindung. Mit alkoholischem Ammoniak im Einschlußrohr allmählich bis auf 140° erhitzt, konnte der grösste Theil unverändert wieder gewonnen werden und gab dann bei der Analyse folgende Werthe :

0,2635 g gaben 0,5644 CO_2 entspr. 0,1539 C und 0,1671 H_2O entspr. 0,0185 H.

	Berechnet	Gefunden
C	58,64	58,41
H	6,77	7,04.

Nur ein sehr kleiner Theil hatte sich zersetzt und aus den dunkel gefärbten Mutterlaugen konnte eine geringe Menge von Toluylendiamin abgeschieden werden.

Das Diurethan löst sich leicht in warmem Anilin, aber es wird selbst beim Kochen nur sehr langsam zersetzt. Versuche, um in solcher Weise eine Urethangruppe abzuspalten und das Diurethan in Amidotolylurethan überzuführen, gaben kein praktisches Resultat. Diese letztere Umwandlung hätte insofern ein Interesse, als das Diurethan das Hauptproduct der Reaction ist, auch selbst dann, wenn man einen grossen Ueberschuß von Toluylendiamin auf das Aethylchloroformiat einwirken läßt. Mit diesem Hauptproduct scheint Lussy sich

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 1263.

begnügt zu haben, ohne das in Lösung gebliebene näher zu untersuchen oder abzuschneiden. Die Lösung giebt bei Concentration noch eine kleine Menge von Diurethan, aber in den Mutterlaugen verbleibt, neben salzsaurem Toluylendiamin, noch eine Verbindung gleicher Moleküle der einwirkenden Stoffe, welche zusammen das *salzsaure Amidotolyurethan* :

bilden. Die stark concentrirten Mutterlaugen werden in wenig Wasser gelöst und das Amidotolyurethan nebst noch etwas Toluylendiamin durch ziemlich concentrirte Kalilauge abgeschieden. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus mit dem doppelten Volum Wasser verdünnten Weingeist und unter Zusatz von Thierkohle, wird das anhängende Toluylendiamin entfernt und das Amidotolyurethan farblos erhalten. Es bildet lange, platte, perlgänzende, öfters netzförmig vereinigte Nadeln, welche bei 90 bis 91° schmelzen und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, kaum in kaltem, aber mäßig löslich in heissem Wasser. Bei der Analyse zweier Präparate verschiedener Darstellung wurden folgende Resultate erhalten :

I. 0,2194 g gaben 0,4926 CO₂ entspr. 0,1343 C und 0,1455 H₂O entspr. 0,0166 H.

II. 0,2198 g gaben 0,4965 CO₂ entspr. 0,1354 C und 0,1450 H₂O entspr. 0,0161 H.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	61,85	61,24	61,60
H	7,16	7,56	7,33.

Die Verbindung löst sich leicht in verdünnter wässriger Salzsäure und bildet ein sehr lösliches, schlecht krystallisirendes Chlorhydrat, dessen concentrirte Lösung mit concentrirtem Platinchlorid ein allmählich auskrystallisirendes orangefarbenes Chloroplatinat giebt.

Gegen weingeistiges Ammoniak ist das Semiurethan ebenso stabil wie das Diurethan. Nach dem Erhitzen im Einschlussrohr auf 120° ergab der auskrystallisirende Antheil noch folgende analytische Werthe :

0,2166 g gaben 0,4906 CO₂ entspr. 0,1838 C = 61,77 pC. und
0,1455 H₂O entspr. 0,0161 H = 7,46 pC.

Weingeistiges Anilin ist beim Kochen ebenfalls ohne Einwirkung. Mit Anilin ohne Weingeistzusatz einige Stunden lang gekocht, erstarrt dann das Ganze beim Erkalten krystallinisch. Mit Aether gewaschen und dann mehrmals aus heissem Weingeist umkrystallisirt, wurden farblose, bei 230° schmelzende Nadeln erhalten, welche sich als Diphenylharnstoff auswiesen. Der Aether hinterliefs anilinhaltiges Toluylendiamin. Die Zersetzung erfolgt also nach der Gleichung :

Amidotolylurethan vereinigt sich direct mit Phenylsenföl, wenn gleiche Moleküle beider unter Zusatz von Alkohol kurze Zeit erhitzt werden. Das aus Alkohol krystallisirte Reactionproduct bildet farblose, bei 154 bis 155° schmelzende Prismen, welche der Zusammensetzung des *Sulfocarbanil-Tolylurethans*

entsprechen.

0,2947 g gaben 32 cbcm trockenen Stickstoff bei 14° und 750 mm
= 30,63 cbcm corr. = 0,0376 g N.

0,2120 g gaben 0,1478 BaSO₄ entspr. 0,0202 S.

	Berechnet	Gefunden
N	12,73	12,77
S	9,72	9,52.

Wird das Phenylsenföl im Ueberschufs angewandt oder das Kochen zu lange fortgesetzt, dann bilden sich noch andere schwefelhaltige Körper, welche schwer zu trennen sind. Einer derselben konnte durch kochenden verdünnten Weingeist

nahezu rein abgeschieden werden. Es sind glänzende, bei 148 bis 150° schmelzende Blättchen, welche folgende analytische Werthe gaben :

0,2318 g gaben 0,577 CO₂ entspr. 0,1570 C und 0,113 H₂O entspr. 0,0125 H.

0,2484 g gaben 0,2618 BaSO₄ entspr. 0,0359 S.

0,2385 g " 0,2536 " " 0,0348 "

Diese Werthe und auch die Eigenschaften der Verbindung entsprechen am nächsten dem Diphenylsulfoharnstoff CS(NH.C₆H₅)₂.

	Berechnet	Gefunden
C	68,4	67,9
H	5,3	5,4
S	14,1	14,5.

Nahezu dieselbe Zusammensetzung hatte der gemischte Sulfoharnstoff CS<math display="block">\begin{matrix} \text{NH.C}_7\text{H}_7 \\ \text{NH.C}_5\text{H}_5 \end{matrix}, welcher durch einfache Abtrennung von Urethan aus dem Senfölderivat hätte entstehen können. Diese Verbindung würde aber noch weniger Schwefel enthalten und die oben erwähnte Schwierigkeit die Urethangruppe abzuspalten, macht die Entstehung dieses gemischten Sulfoharnstoffs wenig wahrscheinlich *).

*) *Toluylendiurethan und Phenylsenföl.* — Sie wirken direct kaum aufeinander ein. Unter Zusatz von Alkohol erhitzt, nimmt letzterer an der Umsetzung Theil und diese ist dann eine ziemlich complicirte, so daß, bei Anwendung mäßiger Mengen, die einzelnen Producte nicht von einander getrennt werden konnten. Ein wohl krystallisirtes, bei 64 bis 65° schmelzendes Hauptproduct ist nach Verhalten und analytischen Resultaten :

Zugleich bildet sich etwas Diphenylsulfoharnstoff und eine ülige schwefelfreie Flüssigkeit, welche die Eigenschaften des Diäthylcarbonats hat. Es bilden sich aber noch andere krystallisirte schwefelhaltige Körper (wahrscheinlich substituirte Sulfoharnstoffe), ähnlich denjenigen, welche bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Toluyldiamin erhalten werden. Die primitive Hauptreaction ist wohl :

Den beiden Urethanen :

entsprechen die beiden von Straufs (Märker) *) beschriebenen Harnstoffe :

welche letzteren aber, wie oben angegeben, nicht direct aus ersteren dargestellt werden können.

III. Urethanotolyloxamäthane.

Nachdem wir uns in den vorstehenden beiden Kapiteln mit den vom Toluylendiamin abstammenden Oxamäthanen und Urethanen beschäftigt haben, gelangen wir nun zu Derivaten des Toluylendiamins, welche die Urethan- und Oxamäthangruppe gleichzeitig enthalten.

Oxamäthanotolyurethan,

Wird Amidotolyurethan in wenig Alkohol gelöst und unter Zusatz von Oxaläther einige Stunden am Rückflusskühler gekocht, so erstarrt beim Concentriren das Ganze krystallinisch. Aus verdünntem Alkohol, und unter Anwendung von Thierkohle, erhält man farblose, bis zu 1 cm lange dünne Prismen, welche bei 128° schmelzen und zu folgenden analytischen Resultaten führten :

Letzterer Toluylendisulfohenylharnstoff kann dann durch theilweise directe Spaltung in

zur Bildung anderer schwefelhaltiger Körper Veranlassung geben.

*) Diese Annalen 148, 157.

I. 0,242 g gaben 0,5065 CO₂, entspr. 0,1381 C und 0,1402 H₂O
entspr. 0,01557 H.

II. 0,233 g gaben 0,4882 CO₂, entspr. 0,1331 C und 0,1328 H₂O
entspr. 0,0147 H.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	57,14	57,07	57,12
H	6,12	6,43	6,31.

Oxamidotolyurethan,

Es ist weiter oben erwähnt worden, daß Ammoniak nicht auf die Urethangruppe des Amidotolyurethans einwirkt. Andererseits hat sich ergeben, daß die Oxamäthangruppe des Amidotolyloxamäthans der Einwirkung des Ammoniaks eben so leicht zugänglich ist, wie der Oxaläther selbst. In solcher Weise verhalten sich auch beide Gruppen in den Oxamäthanurethanen. Wird Oxamäthanotolyurethan in wenig Weingeist gelöst und etwas weingeistiges Ammoniak zugefügt, dann krystallisiren im Verlauf einer halben Stunde sehr hübsche farblose kleine Prismen, während der Alkohol nur sehr wenig gelöst enthält. Mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, erhält sich der Schmelzpunkt bei 223°. Die Schmelze erstarrt beim Erkalten zu Krystallgruppen, welche wieder bei derselben Temperatur schmelzen. Zur Controle wurde der Stickstoff bestimmt.

0,1765 g gaben 23 cbcm trockenen Stickstoff bei 17,8° und 761 mm
= 21,62 cbcm corr. = 0,0271 g N = 15,4 pC.

Obige Formel verlangt 15,8 pC. N.

Bei der Darstellung der beiden vorstehend beschriebenen Verbindungen, namentlich aber bei derjenigen der ersteren unter Anwendung von 90procentigem Alkohol, enthalten die letzten alkoholischen Mutterlaugen eine intensiv süß schmeckende Substanz, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde.

Urethanotolyloxamäthan,

Diese Verbindung ist stellungsisomer mit dem bei 128° schmelzenden Oxamäthanotolyurethan; sie bildet sich bei Einwirkung von Aethylchloroformiat auf Amidotolyloxamäthan. 5 g dieses letzteren werden in absolutem Alkohol suspendirt, die Flüssigkeit durch Eiswasser abgekühlt und tropfenweise, unter Umschütteln, 2 1/2 cbcm Aethylchloroformiat zugegeben. Die Flüssigkeit nimmt dabei eine grüne Fluorescenz an und es scheidet sich salzsaures Amidotolyloxamäthan in Krystallen aus. Ohne diese zu entfernen, dampft man auf dem Wasserbade bis fast zur Trockene ein, zieht das gesammte Chlorhydrat durch schwach mit Salzsäure angesäuertes Wasser aus und krystallisirt den ungelösten krystallinischen Rückstand zwei Mal aus 50 procentigem Alkohol um. Aus der wässrigen Lösung wird durch Zusatz von Natriumcarbonat das nicht umgewandelte Amidotolyloxamäthan ausgefällt.

Das Urethanotolyloxamäthan bildet farblose, sphärisch oder concentrisch vereinigte, feine seideglänzende Nadeln, welche in Alkohol sehr löslich sind und constant bei 131° schmelzen.

0,2388 g gaben 0,502 CO₂, entspr. 0,1369 C und 0,1335 H₂O entspr. 0,0148 H.

	Berechnet	Gefunden
C	57,14	57,33
H	6,12	6,21.

Ebenso wie die isomere Verbindung wird auch die vorliegende durch weingeistiges Ammoniak nur in der Oxamäthangruppe amidirt. Unter ganz den gleichen Verhältnissen erhält man kleine farblose Krystalle von

Urethanotolyloxamid,

welche auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Weingeist

bei 209° schmelzen, während der Schmelzpunkt der isomeren Verbindung bei 223° liegt.

IV. Para-amidotolylurethan.

Es ist zu Anfang dieser Abhandlung die Frage gestellt worden, in welche der beiden Amidgruppen des Toluylendiamins $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3\begin{smallmatrix} \text{NH}_2 & (2) \\ \text{NH}_2 & (4) \end{smallmatrix}$ ein Säureradikal *zuerst* substituierend eintritt, während für die im Vorhergehenden beschriebenen Verbindungen bereits Stellungsangaben gemacht worden sind, so namentlich für die isomeren Urethanoxamäthane. Ehe wir weitere von den Urethanen und Oxamäthanen des Toluylendiamins abstammenden Verbindungen beschreiben, haben wir nun die Versuche anzuführen, welche diesen und den weiteren Stellungsangaben zu Grunde liegen und bei welchen gerade diese Urethanoxamäthane ein wesentliches Vergleichsobject bilden. Die im Vorstehenden mehrmals betonte Stabilität der Urethane kommt bei diesen Versuchen namentlich in Betracht. Es können dieselben gewonnen werden, indem man vom Ortho- und Paratoluidin ausgeht, beide nach bekannten Methoden in die Nitroderivate :

und diese in die entsprechenden Nitrourethane überführt. Aus letzteren gewinnt man durch Reduction die beiden isomeren Amidotolylurethane von bekannter Stellung und diese letzteren können dann durch Oxaläther in die beiden im vorigen Kapitel beschriebenen isomeren Urethanoxamäthane umgewandelt werden. Zur Gewinnung eines tertium comparationis genügt es für unseren Zweck diese Reihe von Umwandlungen nur mit einem der beiden Toluidine durchzuführen. Es wurde hierzu das Orthotoluidin benutzt und beim Nitriren haben wir uns

im Wesentlichen auf die von Noelting und Collin*) gegebenen Vorschriften gestützt.

Je 20 g Orthotoluidin wurden in 200 g concentrirter Schwefelsäure gelöst, durch Eis und Kochsalz unter 0° abgekühlt und dann tropfenweise unter Umrühren mit einer gleichfalls durch Eis und Kochsalz unter 0° abgekühlten Lösung von 19 g Salpetersäure von 1,42 in 60 g concentrirter Schwefelsäure versetzt. Die Temperatur stieg dabei zeitweilig nur wenige Grade über den Eispunkt. Das Auftreten von rothen Dämpfen muß bei dieser Operation absolut vermieden werden. Man läßt nun die Masse in der Kältemischung, bis sie — nach 2 bis 3 Stunden — durch Ausscheidung des Nitrotoluidinsulfats zu einem ziemlich festen Brei erstarrt ist, und löst diesen dann in 1,8 Liter Eiswasser, welches man allmählich zusetzt, so daß Erwärmung vermieden wird. Durch zugefügtes gepulvertes Natriumcarbonat wird der größte Theil des Nitrotoluidins krystallinisch gefällt. Die Lösung nimmt dabei mittlere Temperatur an, so daß das sich bildende Natriumsulfat vollständig gelöst bleibt und die Filtration nicht erschwert. — Nach den Angaben von Noelting und Collin wäre das Orthotoluidinsulfat in einer weit größeren Wassermenge zu lösen. Hierbei erleidet man aber durch die Löslichkeit des Nitrotoluidins einen ziemlichen Verlust. Da es mit den Wasserdämpfen flüchtig ist, so wird, auch beim Eindampfen in großen Schalen bei nur 60 bis 70°, nur wenig gewonnen und dieses Wenige wäre, nachdem das Natriumsulfat an der Luft zu Pulver zerfallen, durch Weingeist auszuziehen. Man erhält hierbei nur wenig sehr unreines Product und die Operation ist in keiner Weise lohnend. Bei der bedeutend verminderten Wassermenge kann die rückständige Sulfatlösung ohne Weiteres aufgegeben werden. Versuche,

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7 (1884), 235.

das auskrystallisirte Nitrotoluidinsulfat durch Weingeist von der überschüssigen Säure zu befreien und in dieser Weise sogleich rein zu gewinnen, scheiterten an dem Umstand, daß das Sulfat allerdings in abgekühltem Alkohol wenig löslich ist, sich aber in der Mischung von Alkohol und Schwefelsäure ziemlich reichlich löst. — Das erhaltene Nitrotoluidin schmilzt, nach Angabe, bei 107°. Noetting und Collin haben nachgewiesen, daß es bei Reduction in gewöhnliches Toluylendiamin übergeht und ihm daher die Stellung :

zukömmt. Die Ausbeute beträgt etwas mehr als das Gewicht des angewandten Toluidins, etwa 70 bis 75 pC. der berechneten Menge.

Man löst das Nitrotoluidin in der fünffachen Menge Weingeist und giebt die berechnete Menge Aethylchloroformiat in kleinen Antheilen allmählich zu. Die Reaction ist wenig lebhaft und die Flüssigkeit erwärmt sich kaum. Als bald scheidet sich Nitrotoluidinchlorhydrat in Krystallen aus, während das gebildete Urethan vollständig gelöst bleibt. Man läßt das Gemenge etwa zwei Stunden lang an einem warmen Orte sich selbst und destillirt dann, ohne vom ausgeschiedenen Chlorhydrat zu trennen, den Alkohol auf dem Wasserbade ab. Den Rückstand behandelt man mit lauem, schwach mit Salzsäure angesäuertem Wasser, welcher das Chlorhydrat aufnimmt, während das Urethan in der Salzlösung nahezu unlöslich ist. Aus der Lösung des Chlorhydrats wird das Nitrotoluidin durch warme concentrirte Natriumcarbonatlösung gefällt und einer neuen umzuwandelnden Portion zugefügt *).

*) Soll das ausgefällte Nitrotoluidin in dieser Weise weiter verwand

Das Paranitrotolylurethan ist etwas in heifsem, weniger in kaltem Wasser löslich, gut löslich in Aether und in Alkohol. Wird das gelb gefärbte Rohproduct zweimal aus heifsem Weingeist umkrystallisirt, so erhält man das Urethan in farblosen seideglänzenden Nadeln, welche bei 137° schmelzen. Die Umwandlung findet quantitativ statt. Man verliert nur die in der Chlornatriumlösung gelöst bleibende geringe Menge von Nitrotoluidin.

Bei Einwirkung von Oxaläther auf die alkoholische Lösung des Nitrotoluidins wird ein krystallisirtes Nitrotolyloxamäthan erhalten, welches durch Ammoniak sofort in das entsprechende Nitrotolyloxamid verwandelt wird. Ein Interesse für die vorliegende Untersuchung hätte die Reduction dieses Oxamäthans zum isomeren Amidotolyloxamäthan :

Dieselbe führt aber bei kleinen Mengen zu harzigen, schwer zu reinigenden Producten und es wurde deshalb diese Reaction nicht weiter verfolgt. Wahrscheinlich wird dabei auch die Oxalgruppe abgespalten und reducirt.

p-Amidotolylurethan,

Wird Nitrotoluidin bei Gegenwart von kaustischen Alkalien schwach erwärmt, dann bilden sich leicht gefärbte harzige Producte. Wir haben deshalb schon bei der Einwirkung des Aethylchloroformiats auf die Mitwirkung von Natronhydrat

werden, so wird es nebst den etwa beigemengten Chlornatriumkrystallen gesammelt und ohne Auswaschung getrocknet. Bei darauf folgender Lösung in starkem Alkohol bleibt das Salz größtentheils zurück, während die geringe gelöste Menge bei der weiteren Behandlung mit Aethylchloroformiat nicht in Betracht kömmt. In dieser Weise ist der Verlust an Base auf ein Minimum reducirt.

verzichtet und haben bei der Reduction des Nitrourethans von Schwefelammonium Umgang genommen und Zinnchlorür angewandt. Allerdings ist auch hierbei die Reduction mit starken Verlusten verknüpft.

Nitrotolylurethan wurde in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung fast zum Kochen erhitzt und die fast kochende Lösung der berechneten Mengen von Zinnchlorür in Salzsäure (3 SnCl₂ auf 1 Urethan) allmählich zugefügt. Man erhitzte dann, bis kein Zinnchlorür mehr in der Lösung vorhanden war. Die stark mit Wasser verdünnte Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff entzint und die Lösung im Schwefelwasserstoffstrom eingedampft. Sie hatte sich dabei sehr dunkel gefärbt und schon während des Abdampfens schieden sich gefärbte Harze ab. Die concentrirte Lösung scheidet auf Zusatz von überschüssigem Natriumcarbonat eine halbflüssige harzige Masse ab, welche sich an der Luft leicht grün färbt. Sie wird vollständig durch Aether ausgezogen, nach dem Abdestilliren des Aethers wieder in Chlorhydrat verwandelt, dieses in wässriger Lösung mit Kohle gekocht, das Filtrat wieder mit Natriumcarbonat zersetzt, das Amidourethan wieder durch Aether ausgezogen und der Rückstand der ätherischen Lösung längere Zeit über Schwefelsäure stehen gelassen, wobei er zum größten Theil krystallisirt. Die zwischen Löschpapier ausgeprefste Krystallmasse wird mehrmals aus Chloroform umkrystallisirt, worin die färbenden Bestandtheile fast ganz gelöst bleiben. Diese Operationen sind mit großen Verlusten an Substanz verbunden, so daß nur etwa 15 pC. des angewandten Nitrourethans an Amidourethan erhalten wurden.

Das so dargestellte Amidotolylurethan schmilzt ebenfalls bei 91° wie das oben beschriebene und direct aus Toluylendiamin durch Aethylchloroformiat dargestellte, aber es unterscheidet sich davon schon dadurch, daß es in harten, dicken,

sich an der Luft leicht gelb färbenden kurzen Prismen krystallisirt. Mehr noch unterscheidet es sich davon durch sein Oxamäthan- und Oxamidderivat. Wird seine weingeistige Lösung mit Oxaläther einige Zeit rückfließend gekocht, die Lösung eingedampft und der Rückstand einige Male aus wässerigem Weingeist umkrystallisirt, so erhält man die früher beschriebenen seideglänzenden, concentrisch gruppirten, bei 131° schmelzenden Nadeln des Urethanotolyloxamäthans, für welches nun durch die gegebene Reihe von Umwandlungen die Formel :

bewiesen erscheint. Wie dieses und unter genau denselben Verhältnissen wird das Oxamäthan durch weingeistiges Ammoniak in das bei 209° schmelzende wohlkrySTALLisirte Urethanotolyloxamid übergeführt, für welches die entsprechende Formel :

nun ebenfalls bestimmt ist.

Das vom p-Nitrotolylurethan aus dargestellte Urethanotolyloxamäthan ist früher durch Einwirkung von Aethylchloroformiat auf dasjenige Amidotolyloxamäthan erhalten worden, welches sich bei Einwirkung von Oxaläther auf Tolylendiamin bildet. Da nun in diesem Urethanotolyloxamäthan, vermöge seiner Bildung aus p-Nitroorthotoluidin, die Urethangruppe sich zum Methyl in Orthostellung befindet, so ergibt sich daraus für das entsprechende Amidotolyloxamäthan die Constitution :

Die Aethoxalgruppe wirkt also *zuerst* auf den Wasserstoff der zum CH_3 in Parastellung sich befindenden Amidgruppe des (2.4) Toluylendiamins substituierend ein.

Das mit dem bei 131° schmelzenden Urethanotolyloxamäthan isomere, bei 128° schmelzende Oxamäthanotolyurethan ist erhalten worden, indem man Oxaläther auf dasjenige Amidotolyurethan einwirken liefs, welches sich aus Aethylchloroformiat und Toluylendiamin bildet. Diesen beiden isomeren Verbindungen kommen also die nachstehenden Constitutionen zu:

Weiter ergeben sich für die beiden isomeren Urethanoxamide die Formeln:

und für die zu Anfang beschriebenen Senfölderivate die folgenden:

Auch bei der Einwirkung des Aethylchloroformiats auf

Toluylendiamin tritt die Aethocarbonylgruppe zuerst in das zum Methyl in Parastelluag befindliche Amid substituierend ein *).

Aus dem Vorstehenden ergibt sich eine einfache Darstellungsmethode des Amidotolylurethans. Tritt ein Acetyl im Toluylendiamin zuerst in (4)NH₂ substituierend ein, so ist das zuerst entstehende Acetylderivat :

Führt man in dasselbe die Urethangruppe in (2) ein, so wird bei nicht zu energischer Verseifung die Acetylgruppe austreten, während die nach dem Früheren stabile Urethangruppe unberührt bleibt. Die Reactionen verlaufen in der That in der angegebenen Weise, dennoch habe ich in den bis jetzt ausgeführten Versuchen kein praktisches Resultat erzielt. Bei Einwirkung von Aethylchloroformiat auf Monoacetyltoluylendiamin in weingeistiger Lösung wirkt die frei werdende Salzsäure nicht nur salzbildend auf das zweite NH₂, sondern ein Theil derselben zersetzt das Acetylderivat unter Bildung von Essigäther und von Toluylendiurethan, so dass schliesslich nur wenig Acetylamidotolylurethan gebildet wird. Durch kaustische Alkalien wird ebenfalls die acetylrte Base leicht und eine gröfsere Menge von Aethylchloroformiat, ohne einzuwirken, zersetzt, so dass auch auf diesem Wege eine praktische Ausbeute nicht erlangt wurde. Ich beabsichtige diese Versuche fortzusetzen und hoffe durch Anwendung von Aether als Lösungsmittel doch noch zum gewünschten Ziele zu gelangen.

*) Wie in vielen anderen Fällen zeigt sich das Diäthylcarbonat auch gegen Toluylendiamin ganz indifferent; es wirkt beim Kochen weder für sich, noch bei Gegenwart von Alkohol auf das Diamin ein. Im ersteren Falle bildet sich eine geringe Menge glänzender kleiner Schuppen, welche auch bei 250° nicht schmelzen und ihrem Verhalten nach ein Polymeres des Toluylenharnstoffs $\text{C}_7\text{H}_5 \begin{array}{c} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NH} \end{array} \text{CO}$ sein könnten.

Lösung des Oxamäthans ist die Säure ziemlich löslich, vielleicht in Form einer salzartigen Verbindung, welche erst in verdünnter Lösung dissociirt wird. Zuletzt bleibt die Säure als gelbes Pulver zurück, welche noch etwas Oxamäthan enthält. Man löst sie in verdünntem Ammoniak, wodurch das Oxamäthan in unlösliches Amidotolyloxamid verwandelt wird. Versetzt man die davon abgegossene Lösung mit Essigsäure, so scheidet sich die Säure allmählich an den Wänden des Gefäßes in kleinen Krystallen ab. Zu weiterer Reinigung wird nochmals in Ammoniak gelöst und durch Essigsäure gefällt. Die reine Säure schmilzt unter Zersetzung bei 223° . Als Amidosäure löst sie sich leicht in verdünnten wässerigen Alkalien und Mineralsäuren. Beim Erwärmen der alkalischen Lösung erfolgt theilweise Zersetzung in Toluyldiamin und Alkalioxalat. Beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak bildet sich ein Gemenge von Amidotolyloxamid, Oxanid und Ammoniumoxalat. Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure gab folgende Werthe :

I. Gelb gefärbtes Präparat :

0,2064 g gaben 0,4225 CO_2 entspr. 0,1152 C und 0,0995 H_2O
entspr. 0,0110 H.

II. Fast farbloses Präparat :

0,2665 g gaben 0,5406 CO_2 entspr. 0,1474 C und 0,1310 H_2O
entspr. 0,0145 H.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	55,66	55,82	55,32
H	5,15	5,35	5,46.

Das *Kaliumsalz*, $(\text{NH}_2\text{C}_7\text{H}_6\text{NH.C}_2\text{O}_3\text{K})$, wird erhalten, indem man die feingepulverte Säure mit der berechneten Menge weingeistigen Kalihydrats versetzt, die Masse austrocknet und dann durch Weingeist auszieht. Das zurückbleibende Salz bildet fast farblose Schuppen, welche sich leicht in Wasser lösen.

Das *Baryumsalz*, $2(\text{NH}_2\cdot\text{C}_7\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{O}_3)\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$, wird aus der Lösung des Ammoniaksalzes durch Baryumchlorid als weißes Pulver gefällt, welches beim Verweilen in der Flüssigkeit allmählich krystallinisch wird. (Gefunden 24,37 und 24,14 pC., berechnet 24,5 pC. Ba.)

Das aus dem Ammoniaksalz durch Silbernitrat gefällte Silbersalz hält hartnäckig Silbernitrat zurück.

Bei 110° ist Anilin auf Amidotolyloxamsäure ohne Einwirkung. Oberhalb 130° und besser mit kochendem Anilin erfolgt Zersetzung unter Wasserabscheidung. Das Hauptproduct der Reaction krystallisirt aus kochendem Benzol in farblosen Schuppen, welche uncorrectirt bei 242 bis 243° schmelzen und sich als Oxanilid erwiesen. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung :

Amidotolyloxamsäure kann auch direct aus den Componenten erhalten werden. 15 Th. Toluylendiamin wurden in absolutem Alkohol gelöst und 11 Th. entwässerter Oxalsäure zugefügt, wobei sich sogleich das Oxalat der Base krystallinisch abscheidet. Läßt man die Mischung einen Tag lang rückfließend kochen, so tritt theilweise Entwässerung ein und zugleich auch das schon bei Einwirkung des Oxaläthers beobachtete stark stossende Kochen. Nach dem Erkalten wird der krystallinische Absatz in verdünnter Kalilauge gelöst und die Lösung mit Essigsäure übersättigt. Das Kaliumdioxalat bleibt in Lösung, während der allmählich sich abscheidende krystallinische Niederschlag den Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften der Amidotolyloxamsäure zeigt. Die Ausbeute ist eine relativ geringe, auch selbst dann, wenn man, um das starke Stossen möglichst zu vermeiden, während mehrerer Tage kochen läßt und täglich die Flüssigkeit von dem in der Wärme nicht löslichen Antheil abgießt.

Amidotolyloxamid,

Das Amidotolyloxamäthan ist der Aethyläther der eben beschriebenen Säure. Wird dieser Aether mit Ammoniak behandelt, so geht er, ebenso leicht wie der Oxaläther selbst, in das entsprechende Amid über. Wird eine nicht zu verdünnte weingeistige Lösung von Amidotolyloxamäthan mit alkoholischem Ammoniak versetzt, dann erstarrt sie alsbald zu einer aus farblosen kugeligen Krystallaggregaten bestehenden Masse, welche in kaltem Weingeist wenig löslich ist. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Weingeist erhält man kleine glänzende Schuppen, welche bei 203° schmelzen und beim Erkalten wieder zu Krystallen erstarren.

0,258 g gaben 0,528 CO₂ entspr. 0,1440 C und 0,138 H₂O entspr. 0,0153 H.

	Berechnet	Gefunden
C	55,95	55,81
H	5,70	5,93.

Vermöge des noch freien NH₂ löst sich die Verbindung leicht in verdünnter Salzsäure und bildet auch ein krystallisirtes Chloroplatinat.

Es ist weiter oben angegeben worden, dafs Amidotolyloxamäthan erhalten werden kann, wenn man Toluylendiamin mit Aethyloxamat, NH₂·C₂O₂·OAe, in *concentrirter* weingeistiger Lösung kochen läfst. Das sich abscheidende Ammoniak entweicht in diesem Falle fast vollständig. Wendet man dagegen verdünnte weingeistige Lösungen beider Substanzen an, dann entweicht das Ammoniak nur sehr unvollständig und verwandelt einen Theil des bereits gebildeten Amidotolyloxamäthans in Amidotolyloxamid. Das entstehende Gemenge ist nur durch öftere fractionirte Krystallisation zu trennen.

Man kann nun aber auch die Reaction des Aethyloxamats so leiten, dafs es, unter Abscheidung von Weingeist, fast

ausschließlich mit seinem Oxamidantheil auf das Toluylendiamin einwirkt, wenn man nämlich äquimolekulare Mengen, ohne Zusatz eines Lösungsmittels, einige Stunden bei 110 bis 115° geschmolzen erhält, wobei nur sehr wenig Ammoniak entweicht*). Löst man die Schmelze in heissem Weingeist, dann erstarrt sie beim Erkalten gallertartig, aber nach mehrmaligem Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle erhält man das Amidotolyloxamid gut krystallisirt und in jeder Beziehung identisch mit dem aus Amidotolyloxamäthan dargestellten.

0,2515 g gaben 0,514 CO₂ entspr. 0,1402 C und 0,133 H₂O entspr. 0,0147 H.

	Berechnet	Gefunden
C	55,95	55,74
H	5,70	5,87.

Wird bei dieser Darstellung durch Schmelzung die Temperatur von 115 bis 120° überschritten, dann färbt sich die Masse stark und man erhält nur wenig, schwer zu reinigendes Amidotolyloxamid.

Amidotolyloxanilid,

Dieses Anilid bildet sich unter Entweichen von Weingeist resp. Ammoniak, wenn man Amidotolyloxamäthan oder sein *Amid kurze Zeit mit Anilin kochen läßt*. Es setzt sich dann beim Erkalten der Lösung in Krystallen ab. Bei zu langem Kochen erfolgt tiefere Einwirkung unter Bildung von viel

*) Und auch diese geringe Menge von Ammoniak scheint nur von einer geringen Zersetzung des Amidotolyloxamids herzurühren. Beim Auflösen der Schmelze bleibt nämlich eine kleine Menge eines nur sehr wenig löslichen sandigen Pulvers, welches alle Eigenschaften und auch die Zusammensetzung des weiter oben besprochenen Toluylenoxamids C₇H₈(NH.CO)₂ besitzt.

Diphenyloxamid. Leichter erhält man die Verbindung durch Schmelzen von Toluylendiamin mit Phenylloxamäthan :

wobei, wie bei der analogen Bildung des Amidotolyloxamids, Weingeist entweicht. Die Verbindung ist auch durch öfteres Umkrystallisiren aus Weingeist nicht leicht rein zu erhalten, wohl aber, wenn man sie schliesslich aus etwas verdünnter Essigsäure krystallisiren läßt.

I. Aus Amidotolyloxamäthan und Anilin und aus Weingeist krystallisirt.

0,201 g gaben 0,5037 CO_2 entspr. 0,1373 C und 0,1112 H_2O entspr. 0,0123 H.

II. und III. Aus Toluylendiamin und Phenylloxamäthan und aus Weingeist krystallisirt.

0,2092 g gaben 0,5207 CO_2 entspr. 0,1420 C und 0,1183 H_2O entspr. 0,0131 H.

0,2154 g gaben 0,5318 CO_2 entspr. 0,1450 C und 0,1188 H_2O entspr. 0,0132 H.

IV. Die vorstehenden Präparate aus Essigsäure umkrystallisirt.

0,2082 g gaben 0,5110 CO_2 entspr. 0,1393 C und 0,1075 H_2O entspr. 0,0119 H.

Berechnet		Gefunden *)			
		I.	II.	III.	IV.
C	66,91	68,30	67,87	67,31	66,90
H	5,57	6,11	6,26	6,13	5,71.

Das aus Essigsäure krystallisirte Präparat schmilzt bei 185 bis 186°. Für das aus Weingeist krystallisirte, weniger reine, wurde nie über 183° beobachtet.

Das Amidotolyloxanilid hat nur noch schwach basische Eigenschaften. Aus seiner weingeistigen Lösung wird durch Salzsäure ein krystallisiertes Chlorhydrat erhalten, welches aber bereits beim Trocknen etwa die Hälfte der Säure verliert.

*) Diese Analysen sind von P. Malfatti ausgeführt.

0,066 g nach Volhard titriert verlangten $1,25 \text{ cbcm } \frac{\text{AgNO}_3}{10} \text{ Lösung}$
 $= 0,004375 \text{ Cl} = 6,63 \text{ pC.}$ Für 1 Mol. Salzsäure berechnet
 sich 11,62 pC. Cl.

Sämmtliche im Vorhergehenden beschriebenen, noch die eine Amidgruppe des Tolylendiamins enthaltenden Verbindungen geben mit Furfurol und Säure noch die bekannte rothe oder rothviolette Farbreaction aromatischer primärer Amine. Auf dieses Verhalten wurde ich durch folgenden Umstand aufmerksam. Ein mit reinem farblosem Amidotolyloxanilid aus weingeistiger Lösung bereitetes, ebenfalls farbloses Chlorhydrat, war nach dem Absaugen, noch etwas feucht, auf dem Filter in den Exsiccator gebracht worden und zeigte sich am folgenden Tage der ganzen Masse noch roth gefärbt. Das Filter war, durch die Salzsäure zerfressen, brüchig geworden und mittelst Xylidinacetat konnte in demselben die Gegenwart von Furfurol nachgewiesen werden. Das Phänomen wurde dann, unter Ausschluss möglicher Fehlerquellen, beliebig hervorgerufen. Das Furfurol verdankte seine Entstehung der Einwirkung der Salzsäure auf das Filtrirpapier. Wir haben hier ein Beispiel dafür, wie manchmal Färbungen und Verunreinigungen durch nicht vorherzusehende und früher sich jeder Erklärung entziehende Umstände bewirkt werden können *).

VI. Urethano- und Uramido-tolyloxamsäure.

Urethanotolyloxamsäure,

Die Bereitung des Kaliumamidotolyloxamats ist oben besprochen worden. Wird das fein gepulverte Kaliumsalz in

*) So z. B. die Basenderivate des Salicylaldehyds, welche ich vor 25 Jahren nur gefärbt und schlecht krystallisirt erhalten konnte, bis ich entdeckte, daß aus Salicin dargestelltes Aldehyd, durch Einwirkung der Schwefelsäure auf die Glycose, öfters eine geringe Menge von Furfurol enthält.

Aether suspendirt und der Suspension allmählich unter Umschütteln etwas mehr als ein Molekül Aethylchloroformiat zugesetzt, dann tritt keinerlei heftige Reaction ein und zur Vervollständigung derselben erhitzt man noch etwa zwei Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Man destillirt dann den Aether ab und zerreibt die rückständige, kaum gefärbte Masse mit schwach durch Salzsäure angesäuertem Wasser, welches Kaliumchlorid aufnimmt. Die Säure wird auf dem Saugfilter gesammelt, ausgewaschen, noch feucht in verdünntem wässerigem Ammoniak gelöst und durch Salzsäure wieder ausgefällt, um einen Gehalt an Kaliumsalz zu vermeiden; dann wird sie aus stark verdünntem Weingeist umkrystallisirt; die letzten Portionen werden durch Kohle entfärbt. Die in kleinen farblosen Blättchen anschießende Urethanotolyloxamsäure ist sehr leicht in Alkohol, etwas auch in Wasser, wenig in Aether löslich. Die wässrige Lösung schmeckt schwach süß. Schmelzpunkt 168 bis 170°. Ueber Schwefelsäure getrocknet, enthält die krystallisirte Säure noch $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, welches bei 90 bis 100° unter Röthung entweicht. Die folgenden Analysen beziehen sich auf drei Präparate verschiedener Bereitung.

1) Ueber Schwefelsäure getrocknete Präparate :

- I. 0,236 g gaben 0,4557 CO₂ entspr. 0,12428 C und 0,1220 H₂O entspr. 0,01354 H.
 II. 0,2355 g gaben 0,4570 CO₂ entspr. 0,12466 C und 0,1156 H₂O entspr. 0,01284 H.
 III. 0,2252 g gaben 0,4355 CO₂ entspr. 0,11877 C und 0,1145 H₂O entspr. 0,01272 H.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₆ + $\frac{1}{2}$ H ₂ O	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	52,36	52,66	52,92	52,74
H	5,46	5,73	5,46	5,64.

2) Obige Präparate bei 90 bis 100° getrocknet :

- I. 0,2428 g gaben 0,4897 CO₂ entspr. 0,13355 C und 0,1197 H₂O entspr. 0,01330 H.

11. 0,2345 g gaben 0,4660 CO₂ entspr. 0,12709 C und 0,1160 H₂O entspr. 0,01288 H.

	Berechnet (wasserfrei)	Gefunden	
		I.	II.
C	54,13	55,00	54,19
H	5,26	5,47	5,49.

Das Silbersalz der Säure ist ein weißes Krystallpulver; das mit dem Acetat aus dem Ammoniaksalz gefällte Kupfersalz ist ein grüner flockiger Niederschlag.

Bei der Darstellung des bei 128° schmelzenden Oxamäthanotolyurethans :

durch Einwirkung von Oxaläther auf das entsprechende Amidotolyurethan, sowie bei Umwandlung des Oxamäthanurethans in Oxamidotolyurethan, namentlich aber bei Darstellung der ersteren Verbindung unter Anwendung von 90procentigem Alkohol, enthielten die letzten Mutterlaugen eine intensiv süß schmeckende Substanz, welche beim Verdunsten der Lösung im Exsiccator als deutlich krystallinische, gelblich gefärbte Kruste zurückblieb. Sie ist in Wasser sehr löslich. Noch süßser als die Verbindung selbst schmeckt ihr Ammoniaksalz, welches in ziemlich concentrirter wässeriger Lösung und durch Umsetzung mit Silbernitrat zur Darstellung des Silbersalzes diente. Dieses ist farblos, krystallinisch, in Wasser schwer löslich und schmeckt ebenfalls süß. Die geringe zu Gebote stehende Menge erlaubte nicht die Verbindung mit Bestimmtheit zu individualisiren. In zwei Silbersalzen von verschiedener Bereitung wurde in 100 Theilen

36,2 C — 3,90 H und 29,5 Ag,

35,25 C — 3,53 H „ 31,1 Ag,

in zwei anderen Silbersalzen

31,5 pC. und 34,4 pC. Ag

gefunden. Aller Wahrscheinlichkeit nach besitzt das reine Silbersalz die Zusammensetzung

und entspricht der stellungsisomeren Urethanotolyloxamsäure. Aber die der Formel des Silbersalzes entsprechenden Werthe :

$$38,6 \text{ pC. C} \text{ -- } 3,5 \text{ pC. H} \text{ -- } 29 \text{ pC. Ag}$$

weichen von den gefundenen viel zu sehr ab, als daß sie irgend einen vollgültigen Schluß erlaubten. Nur so viel läßt sich daraus entnehmen, daß die Säure eine einbasische ist. Für die vorgeschlagene Formel spricht die Stabilität der eingeführten Urethangruppe, sowie die später zu besprechende Thatsache (siehe Toluylendioxamsäure), daß eine in Orthostellung eingeführte Oxalgruppe die unlösliche geschmacklose Amidotolyloxamsäure in eine sehr lösliche, stark süß schmeckende Säure verwandelt.

Uramidotolyloxamsäure.

Der Urethanotolyloxamsäure ($\text{UrOx}^2\text{ }^4$) entspricht als Aether das bei 131° schmelzende Urethanotolyloxamäthan und als Amid das bei 209° schmelzende Urethanotolyloxamid. Es ist bereits oben erwähnt worden, daß in diesen Verbindungen die Urethangruppe selbst bei 100° im geschlossenen Rohr nicht durch Ammoniak angegriffen und also nicht in die Uranidgruppe ($-\text{NH.CO.NH}_2$) übergeführt wird. Die entsprechenden Uramidkörper werden aber leicht erhalten, wenn man die Amidotolylverbindungen unter passenden Bedingungen mit Kaliumcyanat behandelt.

Wird fein gepulverte Amidotolyloxamsäure in Wasser suspendirt und der abgekühlten Suspension etwas mehr als ein Molekül Kaliumcyanat allmählich zugefügt, so erhält man eine farblose Lösung, aus welcher Essigsäure keine Amido-

tolyloxamsäure mehr abscheidet. Das entstandene Kaliumsalz wird überhaupt durch Essigsäure nicht zersetzt und erst durch Zusatz von Salzsäure scheidet sich die Uramidosäure als röthliches Pulver ab, welches, aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, farblos erhalten wird und dann bei 203° (Amidotolyloxamsäure bei 223°) schmilzt. Die Säure ist nicht in Wasser, leicht aber in verdünnten wässerigen Alkalien löslich und zersetzt beim Erwärmen auch deren Carbonate.

Uramidotolyloxamäthan,

Amidotolyloxamäthan wird durch die berechnete Menge von 10 procentiger Schwefelsäure in Sulfat verwandelt. Letzteres ist nur in lauem Wasser völlig löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in glänzenden Schuppen. Fügt man zu der noch suspendirtes Salz enthaltenden Lösung die berechnete Menge von Kaliumcyanat in wässriger Lösung, dann löst sich alles auf, aber sogleich scheidet sich auch die neue Verbindung, zugleich mit etwas Kaliumsulfat, farblos und krystallinisch ab. Sie wird mit Wasser und, zur Entfernung von etwa anhängendem Amidotolyloxamäthan, mit Weingeist ausgewaschen. Die Verbindung schmilzt bei 218° und ist auch in kochendem Wasser oder Alkohol nur wenig löslich.

0,241 g gaben 0,4828 CO₂ entspr. 0,1316 C und 0,1278 H₂O entspr. 0,0142 H.

	Berechnet	Gefunden
C	54,33	54,65
H	5,66	5,89.

Uramidotolyloxamid,

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man die vorhergehende im Einschlussrohr bei 80 bis 100° mit weingeistigem

Ammoniak behandelt. Wegen der geringen Löslichkeit in Weingeist ist aber die Umwandlung unvollständig und die Reinigung schwierig. Weit leichter bereitet man die Verbindung, indem man Amidotolyloxamid in Sulfat verwandelt, welches sich theilweise in Wasser löst. Dieser noch unlösliche Sulfat enthaltende Lösung fügt man eine Lösung der berechneten Menge von Kaliumcyanat zu, worauf die neue Verbindung sogleich farblos auskrystallisirt und nach dem Auswaschen mit lauem Wasser sogleich rein ist.

0,2215 g gaben 0,4145 CO_2 entspr. 0,1130 C und 0,1040 H_2O entspr. 0,0115 H.

	Berechnet	Gefunden
C	50,84	51,04
H	5,08	5,20.

Schmilzt bei 239° und ist selbst in kochendem Weingeist kaum löslich.

VII. Toluylendioxamäthan und Derivate.

Toluylendioxamäthan,

Es kann noch eine zweite Aethoxalgruppe in das Amidotolyloxamäthan eingefügt werden, wenn man dessen Lösung in wenig absolutem Alkohol mit Oxaläther rückfließend kochen läßt. In solcher Weise entsteht dieselbe Verbindung auch als Nebenproduct bei der Darstellung des Amidotolyloxamäthans: es findet sich neben Toluylendiamin in den letzten Mutterlaugen. Werden dieselben auf dem Wasserbade verdunstet oder auch durch Wasser ausgefällt, so erhält man zunächst eine gefärbte harzartige Masse, woraus man das Toluylendiamin und Amidotolyloxamäthan mittelst Durchkneten mit verdünnter Salzsäure auszieht. Der Rückstand wird zur Entfernung der Salzsäure mehrmals mit Wasser zerdrückt und dann, unter öfterem Wiederholen derselben Operation,

mehrere Tage unter Wasser gelassen, wodurch die Masse erhärtet und nun zum größten Theil aus Toluylendioxamäthan besteht. Die Masse ist in Alkohol sehr löslich und kann mittelst desselben nicht vortheilhaft gereinigt werden. Am ehesten gelingt dies durch öfteres Auskochen mit viel Aether. Die Substanz ist allerdings in Aether nur wenig löslich und zwar in der Wärme nicht viel mehr als in der Kälte, aber dennoch ist diese Art der Reinigung noch die förderlichste. Man kann auch die Rohmasse, mit Sand gemischt (um das Zusammenbacken zu verhindern), in einem continuirlichen Extractionsapparat mit Aether ausziehen. Die stark concentrirte ätherische Lösung läßt die Verbindung fast rein in schwach gelblich gefärbten, aus kleinen Nadeln bestehenden Krusten. Setzt man zur Erhöhung der Löslichkeit dem Aether auch nur wenig Alkohol zu, dann erhält man die Verbindung nicht mehr farblos. In geringer Menge entsteht dieselbe Verbindung auch beim Schmelzen von Amidotolyloxamäthan mit Aethyloxamat oberhalb 160° und findet sich auch hier beim Umkrystallisiren des Products in den letzten alkoholischen Mutterlaugen (siehe unten).

0,2482 g gaben 0,5125 CO₂ entspr. 0,1397 C und 0,1335 H₂O entspr. 0,0148 H.

	Berechnet	Gefunden
C	55,9	56,3
H	5,6	5,9.

Die Verbindung schmilzt bei 130° und ist durch diesen niedrigen Schmelzpunkt, sowie durch ihr Verhalten zu Ammoniak leicht zu erkennen. Ihre weingeistige Lösung ist fluorescirend. Auch in heißem Wasser ist sie kaum löslich.

Oxamäthanotolyloxamid,

Wie in das Amidotolyloxamäthan kann auch in das Amidotolyloxamid, durch Kochen der weingeistigen Lösung mit

Oxaläther, noch eine Aethoxalgruppe in (2) eingeführt werden. Die nach dem Abdestilliren des größten Theils des Lösungsmittels auskrystallisirende Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist in büschelförmig vereinigten farblosen Nadeln erhalten, welche gegen 210° unter Zersetzung schmelzen.

Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man Amidotolyloxamid in weingeistiger Lösung mit Aethyloxamat längere Zeit kochen läßt; jedoch erhält man es in diesem Falle gemengt mit anderen Körpern, welche die Reinigung sehr erschweren. In allen Fällen hängt etwas Oxamäthanotolyloxamsäure (2,4) hartnäckig an, deren niedriger Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff (berechnet 49,97 C und 4,15 H) bei der Analyse der Verbindung von Einfluss ist.

0,2263 g gaben 0,4376 CO_2 entspr. 0,1194 C und 0,1020 H_2O entspr. 0,0113 H.

	Berechnet	Gefunden
C	53,2	52,7
H	5,1	5,0.

Es ist bei dieser Gelegenheit zu bemerken, daß freie Amidotolyloxamsäure durch Oxaläther (mit oder ohne Weingeist) nicht in Oxamäthanotolyloxamsäure verwandelt wird, selbst nicht unter Druck bei 120° . Der Grund ist wohl in der geringen Löslichkeit der Säure zu suchen, oder vielleicht auch darin, daß die Säure als eine salzartige Verbindung functionirt und Oxaläther nicht stark genug einwirkt, um das NH_2 der Wirkungssphäre des Carboxyls zu entziehen.

Wir haben weiter oben gesehen, daß Aethyloxamat $\text{C}_2\text{O}_2 \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{OAc} \end{smallmatrix}$ auf Toluylendiamin in wesentlich verschiedener Weise einwirkt, je nachdem man es in weingeistiger Lösung oder geschmolzen mit der Base in Reaction bringt. Beim Schmelzen tritt, unter Entwicklung von Alkohol, die Gruppe

($-C_2O_2.NH_2$) in die Amidgruppe ein. In ähnlicher Weise verhält sich das Amidotolyloxamäthan.

Werden 4 g Amidotolyloxamäthan und 2,25 g Aethyl-oxamat drei Stunden lang im Oelbade bei 130 bis 135° geschmolzen erhalten und die Masse dann mit Weingeist behandelt, so zeigt sich, dafs bei dieser Temperatur beide Verbindungen kaum aufeinander einwirken. Die Einwirkung beginnt erst oberhalb 150°. Erhitzt man drei Stunden lang auf 160 bis 170°, dann entwickelt sich nur höchst wenig Ammoniak, die Schmelze erstarrt beim Erkalten langsam zur wenig gefärbten Krystallmasse, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol, worin sie auch nur mäßig löslich ist, in kleinen farblosen verfilzten Nadeln erhalten wird, welche sich ohne wirkliche Schmelzung gegen 220° zersetzen. Wir haben hier die mit der Vorhergehenden isomere Verbindung.

Oxamidotolyloxamäthan,

Die Verbindung ist nicht analysirt worden, da sie durch ihr Verhalten zu verdünnter warmer Kalilauge, womit sie leicht Ammoniak entwickelt, sowie durch ihr Verhalten zu weingeistigem Ammoniak (siehe Toluylendioxamid) genügend charakterisirt ist.

Bei der Schmelzung wirkt das Aethyl-oxamat in geringer Menge auch mit seinem Aethoxalantheil, und es entsteht eine kleine Menge von Toluylendioxamäthan, welches sich in den letzten alkoholischen Mutterlaugen befindet.

Toluylendioxamid,

Die drei vorhergehend behandelten Verbindungen sind dadurch charakterisirt, dafs ihre weingeistige Lösung mit

weingeistigem Ammoniak schon bei mittlerer Temperatur alsbald zu einem Brei von Toluylendioxamid erstarrt und dafs dabei zugleich noch eine geringe Menge eines intensiv süfs schmeckenden Körpers entsteht, welcher dem Dioxamid hartnäckig anhaftet. Am besten stellt man es aus dem mit Salzsäure ausgezogenen, in Alkohol leicht löslichen Antheil der Rückstände von der Bereitung des Amidotolyloxamäthans dar, welche zum gröfsten Theil aus Toluylendioxamäthan bestehen. Das durch die Einwirkung des Ammoniaks dargestellte Rohproduct wird durch Wasser von dem süfs schmeckenden Körper fast befreit und dann öfters aus kochendem Alkohol krystallisirt, wobei namentlich ein grünlicher Farbstoff nur schwer zu entfernen ist. Das so erhaltene Product ist ein kaum krystallinisches weifses Pulver, welches sich weder in Wasser noch in Salzsäure und nur mäfsig in heifsem Weingeist löst. Es zersetzt sich ohne Schmelzung oberhalb 220°. Wird es mit etwas verdünnter Salzsäure zerrieben und dann auf dem Filter mit Wasser gewaschen, so wird es vollkommen geschmacklos erhalten. Nur bemerkt man dabei, dafs es, sobald die Säure völlig ausgewaschen ist, zu einer Gallerte aufquillt, welche kein Wasser mehr durchläfst. Bei Zusatz einer geringen Menge Salzsäure oder eines Alkalisalzes, wird die Gallerte wieder pulverig. Die Verbindung verhält sich also wie ein Colloid.

0,240 g gaben 0,443 CO₂, entspr. 0,1208 C und 0,110 H₂O entspr. 0,0122 H.

	Berechnet	Gefunden
C	50,0	50,3
H	4,5	5,1.

Wird Toluylendioxamid mit Anilin kurze Zeit zum Kochen erhitzt, so entweicht Ammoniak durch Behandeln mit Weingeist erhält man einen daraus krystallisirenden Körper, welcher mit concentrirter kochender Kalilauge Anilin entwickelt, also wahrscheinlich das entsprechende Toluylendioxanilid. Zugleich bleibt

beim Ausziehen mit Alkohol etwas Diphenyloxamid welches auch in gröfserer Menge, entsteht wenn man Toluylendioxamid längere Zeit mit Anilin kochen läfst.

Toluylendioxamsäure,

Der bei der Einwirkung des weingeistigen Ammoniaks auf Toluylendioxamäthan, neben Toluylendioxamid, entstehende stark süfs schmeckende Körper, ist zum Theil in der alkoholischen Mutterlauge enthalten, zum Theil hängt er dem Dioxamid hartnäckig an und wird aus beiden durch Wasser ausgezogen, worin er sehr löslich ist. Verdunstet man die wässrige Lösung im Exsiccator, dann bleibt eine deutlich krystallinische Kruste eines nur sehr wenig gelblichen Körpers, welcher sich bei Zusatz von wenig Ammoniak wieder vollständig in Wasser löst und dessen Lösung außerordentlich stark süfs schmeckt, bei einem Gehalt von 1 Procent weit süfser als eine Zuckerlösung von gleichem Gehalt. Bei der Zersetzung mit warmer Kalilauge entwickelt sich Ammoniak, die Lösung enthält Kaliumoxalat und eine geringe Menge von Kaliumamidotolyloxamat und oben auf schwimmt ein Harz, welches zum gröfsten Theil in Salzsäure löslich ist und aus Toluylendiamin besteht. Das neutrale Ammoniaksalz verliert beim Eindunsten einen Theil des Ammoniaks und der Rückstand ergab bei der Elementaranalyse keine verwerthbaren Zahlen. Es wurde deshalb aus dem Ammoniaksalz durch doppelte Umsetzung das Silber-, Baryum- und Bleisalz dargestellt. Diese drei Salze sind farblose krystallinische Verbindungen; sie sind in Wasser etwas löslich. Beim Auswaschen mit warmem Wasser entsteht leicht eine gewisse Menge von Oxalat. Auch beim Trocknen muß Erwärmung vermieden werden. Das Silbersalz zersetzt sich leicht unter

Reduction von Silber. Die folgenden Analysen beziehen sich auf drei verschiedene Präparate, deren Metallgehalt durch sehr vorsichtiges Verbrennen im Tiegel bestimmt wurde.

Silbertoluylenlioxamat.

0,2975 g gaben 0,1365 Ag = 15,88 pC.

0,1218 g " 0,0528 " = 43,34 "

0,1865 g " 0,0865 " = 46,36 "

Mittel 45,19 pC. Ag.

$C_7H_6(NH.C_2O_2.OAg)_2$ verlangt 45,0 pC.

Bleisalz (wahrscheinlich etwas Bleioxalat enthaltend).

0,315 g gaben 0,152 PbO = 0,141 Pb = 44,7 pC.

$C_7H_6(NH.C_2O_2.O)_2Pb$ verlangt 43,95 pC.

Baryumsalz (lufttrocken).

0,2950 g gaben 0,1570 $BaSO_4$ = 0,0923 Ba = 31,3 pC.

0,1910 g " 0,1020 " = 0,0599 " = 31,4 "

0,1880 g " 0,1020 " = 0,0599 " = 31,9 "

Mittel 31,5 pC.

$C_7H_6(NH.C_2O_2.O)_2Ba + 2H_2O$ verlangt 31,35 pC.

In mehreren anderen Portionen dieser Baryumsalze wurde noch zwischen 30,55 und 31,1 pC. Ba gefunden.

Das lufttrockene Baryumsalz, in der Luftleere über Schwefelsäure und dann bei etwa 90° getrocknet, verliert noch etwa 8 pC. an Gewicht (für 2 H_2O berechnet 8,24 pC.) und gab dann folgende Werthe :

0,1095 g gaben 0,064 $BaSO_4$ = 0,0376 Ba = 34,36 pC.

$C_7H_7(NH.C_2O_2.O)_2Ba$ verlangt 34,16 pC. Ba.

Durch die Zersetzungsproducte des Ammoniaksalzes bei Behandlung mit Kalihydrat und durch die Analyse der Salze scheint die Zusammensetzung und die Bibasicität der Säure mit großer Wahrscheinlichkeit festgestellt und ist jedenfalls eine einbasische Amidsäure $C_7H_6 \begin{matrix} NH.C_2O_2.NH_2 \\ NH.C_2O_2.OH \end{matrix}$ ausgeschlossen, welche etwa noch in Frage kommen könnte.

Mittelst des Silber- und Bleisalzes durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff, sowie mittelst Zersetzung des Baryum-

salzes durch die berechnete Menge von titrierter Schwefelsäure, wurde noch in verschiedener Weise versucht die freie Säure darzustellen. Die erhaltenen Lösungen zersetzen sich aber schon während des Abdunstens in der Luftleere, indem sich neben Oxalaten harzige Körper abscheiden. Ebenso erfolglos waren verschiedene Versuche, die Säure von der Amidotolyloxamsäure aus, oder direct vom Toluylendiamin aus darzustellen. — Im Gefolge vorstehender Untersuchung soll zunächst eine ergiebige Methode zur Darstellung des Amidotolyurethans $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3\left\langle\begin{smallmatrix}\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OAe} \\ \text{NH}_2\end{smallmatrix}\right\rangle\begin{smallmatrix}(2) \\ (4)\end{smallmatrix}$ und das stellungsanalogen Amidotolyoxamäthans ausgearbeitet und dann deren Abkömmlinge studirt werden.

Die folgende Zusammenstellung enthält die besprochenen Verbindungen systematisch geordnet.

A. *Monoal- und Monocarbonverbindungen.*

Oxalreihe :		Carbonreihe :
$\text{C}_7\text{H}_6\left\langle\begin{smallmatrix}\text{NH} \\ \text{NH}_2\end{smallmatrix}\right\rangle\text{C}_2\text{O}_2$	zers.	$\text{C}_7\text{H}_6\left\langle\begin{smallmatrix}\text{NH} \\ \text{NH}\end{smallmatrix}\right\rangle\text{CO}$
Tolulylenoxamid		Tolulylenharnstoff
$\text{C}_7\text{H}_6\left\langle\begin{smallmatrix}\text{NH}_2 \\ \text{NH}\cdot\text{C}_4\text{O}_7\cdot\text{OH}\end{smallmatrix}\right\rangle$	223°	$\text{C}_7\text{H}_6\left\langle\begin{smallmatrix}\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OAe} \\ \text{NO}_2\end{smallmatrix}\right\rangle\begin{smallmatrix}(4) \\ 137^\circ\end{smallmatrix}$
Amidotolyloxamsäure		Nitrotolyurethan
$\text{C}_7\text{H}_6\left\langle\begin{smallmatrix}\text{NH}_2 \\ \text{NH}\cdot\text{C}_4\text{O}_7\cdot\text{OAe}\end{smallmatrix}\right\rangle$	168°	$\text{C}_7\text{H}_6\left\langle\begin{smallmatrix}\text{NH}_2\cdot(2) \\ \text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OAe}\end{smallmatrix}\right\rangle\begin{smallmatrix}91^\circ \\ (4) \\ 91^\circ\end{smallmatrix}$
Amidotolyoxamäthan		Amidotolyurethan
$\text{C}_7\text{H}_6\left\langle\begin{smallmatrix}\text{NH}\cdot\text{C}_4\text{H}_5\text{O} \\ \text{NH}\cdot\text{C}_4\text{O}_7\cdot\text{OAe}\end{smallmatrix}\right\rangle$	192°	
Acetylamidotolyoxamäthan		
$\text{C}_7\text{H}_6\left\langle\begin{smallmatrix}\text{NH}_2 \\ \text{NH}\cdot\text{C}_4\text{O}_7\cdot\text{NH}_2\end{smallmatrix}\right\rangle$	203°	$\text{C}_7\text{H}_6\left\langle\begin{smallmatrix}\text{NH}_2 \\ \text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2\end{smallmatrix}\right\rangle$
Amidotolyloxamid		Amidotolyharnstoff
$\text{C}_7\text{H}_6\left\langle\begin{smallmatrix}\text{NH}_2 \\ \text{NH}\cdot\text{C}_4\text{O}_7\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\end{smallmatrix}\right\rangle$	185°	
Amidotolyloxanilid		

B. Dioxal- und Dicarbonverbindungen.

Oxalreihe :

Toluylendioxamsäure

Toluylendioxamäthan

Oxamäthanotolyloxamid

Oxamidotolyloxamäthan

Carbonreihe :

Toluylendiurethan

Uramidotolylurethan

Sulfocarbaniotolylurethan.

Toluylendioxamid

Toluylendiarnstoff.

C. Gemischte Urethanoxalverbindungen.

Urethanotolyloxamsäuren.

Urethanotolyloxamäthan

Oxamäthanotolylurethan.

Urethanotolyloxamid

Oxamidotolylurethan.

D. Gemischte Uramidoxalverbindungen.

Uramidotolyloxamsäure.

Uramidotolyloxamäthan

Sulfocarbaniotolyloxamäthan

Uramidotolyloxamid.

Im Laufe dieser Arbeit sind vorläufige Mittheilungen über einzelne in dieser Abhandlung enthaltenen Beobachtungen bereits in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1817 und **24**, 687, 870, 1315 mitgetheilt worden.

Florenz, Universitätslaboratorium.

Berichtigungen.

- Bd. **267**, S. 190, Z. 24 v. o. lies „Essigsäure-Anhydrid“ statt „Essigsäure. Anhydrid.“
„ **267**, S. 202, Z. 8 v. o. lies „ γ -Oxäthylbuttersäure“ statt „ γ -Oxybuttersäure“.
„ **267**, S. 202, Z. 12 v. o. lies „Chlorecalcium“ statt „Chlorecalciumwasser“.
-