2. Thionylchlorid bildet mit den Tolubenzylaminen zunächst Thionyltolubenzylamine, die erst beim Erhitzen Aldehyde liefern.

3. Mit denjenigen Homologen des Benzylamins, bei welchen das Phenyl durch mehr als ein Kohlenstoffatom mit der Amidogruppe verbunden ist, bildet das Thionylchlorid glatt Thionylamine, die keine Aldehyde liefern.

4. Mit denjenigen substituirten Benzylaminen, bei denen in der CH_2 -Gruppe 1 Wasserstoffatom durch CH_3 oder C_6H_5 ersetzt ist, bildet Thionylchlorid Thionylamine, aus denen erst bei relativ hoher Temperatur Ketone entstehen.

Rostock. August 1893.

415. G. Schroeter und M. Lewinski: Ueber die Einwirkung des Thionylchlorids auf Carbaminsäureester.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 12. August.)

Nach den Untersuchungen von Michaelis und Siebert¹⁾ wirkt Thionylchlorid auf Säureamide wasserentziehend unter Bildung von Nitrilen: $\text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{SOCl}_2 = \text{CH}_3\text{CN} + \text{SO}_2 + 2\text{HCl}$.

Wir erwarteten demnach bei Einwirkung von Thionylchlorid auf Carbaminsäureester zu Cyanätholinen resp. Isocyansäureäthern zu gelangen: $\text{CONH}_2 \cdot \text{OR} \xrightarrow{\text{SOCl}_2} \text{CNOR} \longrightarrow \text{CONR}$. — Die Reaction verläuft jedoch in einer anderen Richtung insofern, als nicht Wasser, sondern Alkohol austritt, und sich 2 Moleküle des Carbaminsäureesters zu dem entsprechenden Allophansäureester vereinigen. Da diese Umsetzung glatt von statten geht, so dürfte sie bei der leichten Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien eine der bequemsten Darstellungsmethoden von Allophansäureestern bilden.

1. Thionylchlorid und Urethan.

30 g Urethan (2 Mol.) wurden in der 4—5fachen Menge Benzol gelöst und mit 20 g Thionylchlorid (1 Mol.) am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Es beginnt bald ein Gasgemenge zu entweichen, in welchem Salzsäure, schweflige Säure und Chloräthyl nachgewiesen wurden, und aus der kochenden Flüssigkeit scheidet sich allmählich ein krystallinisches Pulver aus. Nach 3—4 stündigem

¹⁾ Ann. d. Chem. 274, 312.

Kochen vermehrt sich die Krystallabscheidung nicht mehr; man lässt daher erkalten, filtrirt und wäscht mit Benzol nach. Kocht man das Filtrat nochmals mit etwas Thionylchlorid, so wird besonders nach dem Abdestilliren der Hauptmenge des Benzols noch eine zweite Krystallisation von derselben Reinheit wie die erste erhalten. Der so gewonnene Körper zeigt das Verhalten des reinen Allophansäure-äthylesters (Schmp. 193—194°).

Analyse: Ber. für $C_4H_8N_2O_3$.

Procente: C 36.36, H 6.06.

Gef. » » 36.36, » 5.85.

Die Ausbeute an diesem Ester betrug 15 g (statt 21 g ber.), also etwa 70 pCt. der Theorie.

Die Mutterlauge enthält gewöhnlich noch etwas unverändertes Urethan. Hat man dieses durch Destillation im luftverdünnten Raum entfernt, so hinterbleibt eine halb feste Schmiere, der man durch Auskochen mit Wasser einen schwefelhaltigen, schwer schmelzbaren Körper entziehen kann, mit dem wir uns nicht weiter beschäftigt haben. Cyanursäure, welche wir zu finden erwarteten, konnten wir nicht nachweisen.

Die Umsetzung verläuft daher im Wesentlichen nach folgendem Schema:

Michaelis und Siebert¹⁾ halten es für nicht unwahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Säureamide intermediär die Wallach'schen Amid- und Imidchloride entstehen. Man könnte darnach annehmen, dass auch aus dem Urethan sich zunächst ein Chlorourethan, $\text{CCl}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$, bildet, welches nun aber nicht unter Salzsäureabspaltung in das unbeständige Cyanätholin, sondern unter Chloräthylabgabe in das Harnstoffchlorid übergeht. Dieses letztere bildet aber nach den Untersuchungen von Gattermann²⁾ mit überschüssigem Urethan sehr leicht Allophansäureester. — Indessen ist die Entstehung von Amidchloriden durch Thionylchlorid nicht sicher nachgewiesen, wie auch Michaelis und Siebert hervorheben. Ausserdem sollte man, die Richtigkeit obiger Interpretation zugegeben, erwarten, das Phenylurethan mit Thionylchlorid in analoger Weise Diphenylallophansäureester bildete. Das ist jedoch, wie wir uns durch mehrfache Versuche überzeugten, nicht der Fall. Phenylurethan wird von Thionylchlorid bei niederer Temperatur nur wenig angegriffen, beim Erhitzen im Druckrohr aber grösstentheils verkohlt. Es ist daher wohl anzunehmen, dass Thionylchlorid auf Urethan nur alkoholentziehend wirkt, wobei zunächst Aethylschwefligsäurechlorid³⁾

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Ann. d. Chem. 244, 29.

³⁾ vgl. Michaelis und Wagner, diese Berichte 7, 1074.

entsteht, welches entsprechend seiner geringen Beständigkeit weiter in Chloräthyl und schweflige Säure zerfällt.

2. Thionylchlorid und Carbaminsäureamylester.

Ganz in derselben Weise wie auf den Aethylester der Carbaminsäure wirkt das Thionylchlorid auf den Amylester. Da der entstehende Allophansäureamylester indessen leichter in Benzol löslich ist als der entsprechende Aethylester, so ist die Ausbeute an jenem nicht ganz so gut wie an diesem; sie beträgt 50—55 pCt. der Theorie. Der Allophansäureamylester krystallisirt erst nach dem Erkalten der Reactionsflüssigkeit in glänzenden Blättchen oder Nadeln heraus und ist sofort vollkommen rein (Schmelzpunkt 162°).

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}N_2O_3$.

Procente: C 48.27, H 8.08.

Gef. » » 48.35, » 8.31.

3. Allophansäureester und Thionylchlorid.

Wie schon oben erwähnt, hatten wir erwartet, unter den Reactionsproducten von Thionylchlorid auf Carbaminsäureester Cyanursäure aufzufinden, welche aus dem Allophansäureester durch weitere Alkoholabspaltung leicht entstehen konnte. Indessen wirkt das Thionylchlorid beim Kochen in Benzollösung auf Allophansäureester noch nicht ein. Erst wenn man im Druckrohr arbeitet und die Temperatur auf 140 bis 150° steigert unter Anwendung von Xylol als Verdünnungsmittel, wird nach 3—4stündigem Erhitzen eine ziemlich glatte Umsetzung des Allophansäureesters zu Cyanursäure erreicht. Beim Oeffnen der Röhren entweicht Salzsäure, schweflige Säure und Chloräthyl; 5 g Allophansäureäthylester gaben auf diese Weise 2 g aus Wasser umkrystallisirte, reine Cyanursäure, welche durch ihre Krystallform, das Verhalten beim Erhitzen und Ueberführung in das Cuprammonium- und Natriumsalz identificirt wurde.

Es war uns schliesslich von Interesse festzustellen, ob diese oben ausgeführte, alkoholentziehende Wirkung des Thionylchlorids auch noch anderen, sonst ähnlich wirkenden Verbindungen zukomme. Organische Säurechloride acidyliren bekanntlich die Carbaminsäureester. Carbonylchlorid aber bildet nach einer Angabe von Morris Loeb¹⁾ mit Urethan allerdings Allophansäureester in geringer Menge; indessen verdankt letzterer wahrscheinlich hier seine Entstehung der secundären Zersetzung complicirterer Verbindungen.

Wir brachten nun Phosphortri- und oxychlorid mit Urethan in Reaction, ohne indessen eine ähnliche Wirkung wie mit Thionyl-

¹⁾ Diese Berichte 19, 2344.

chlorid, oder überhaupt irgend eine glatte Umsetzung zu erzielen. Ebenso resultatlos verliefen Versuche, die Alkoholabspaltung durch Chlorwasserstoff zu bewirken. So z. B. trat beim Erwärmen einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung des Urethans in Eisessig, auf 90—100° im Druckrohr glatte Spaltung in Chlorammonium, Chloräthyl und Kohlendioxyd ein.

Rostock, August 1893.

416. A. Michaelis und K. Luxembourg¹⁾: Ueber einige Derivate des unsymmetrischen Allylphenyl- und Allyl-Tolyldiazins.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 12. August.)

In einer früheren Mittheilung ist von Claessen²⁾ und dem Einen von uns mit Sicherheit gezeigt worden, dass das durch Einwirkung von Allylbromid auf Phenylhydrazin entstehende Allylphenylhydrazin der Hauptmenge nach ein unsymmetrisches Hydrazin $C_6H_5NC_3H_5.NH_2$ ist³⁾, das aus dem in Benzol löslichen salzsauren Salze in reinem Zustand erhalten werden konnte. Durch Einwirkung von Quecksilberoxyd ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, das entweder eine durch moleculare Umlagerung entstandene Azoverbindung $C_6H_5N : NC_3H_5$ oder ein Pyrazolderivat sein konnte. Wir fügen hinzu, dass nach weiteren Untersuchungen des Hrn. Claessen das erstere wahrscheinlich ist, da bei der Behandlung des genannten Oeles mit Natrium-

¹⁾ Diese Berichte 22, 2233.

²⁾ Inzwischen ist dies auch durch die Untersuchung von O. Allendorf bestätigt, welcher fand, dass das Allylphenylhydrazin sich mit Phtalaldehydsäure genau so umsetzt wie mit anderen secundären unsymmetrischen Hydrazinen, während das Hydrazobenzol als symmetrisches Hydrazin in ganz anderer Weise reagirt. Hr. Allendorf hatte zuerst die Abhandlung von Claessen und mir übersehen und daher der Allylphenylhydrazonphtalaldehydsäure die abweichende Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CH} < \begin{matrix} NC_6H_5 \\ NC_3H_5 \end{matrix} \end{matrix}$ gegeben. (Diese Berichte 24, 2352).

Von mir auf obige Abhandlung aufmerksam gemacht, hat er seine Angaben in der Inaug.-Dissert. Rostock 1892, S. 34 berichtigt. Der oben genannten Säure kommt darnach in Uebereinstimmung mit der Methylphenyl- und Diphenylhydrazonphtalaldehydsäure die Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CH} : N . N < \begin{matrix} C_3H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \end{matrix}$ zu.

³⁾ Auszug aus der Inaug.-Dissert. des Hrn. Luxembourg, Rostock 1893.