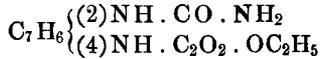
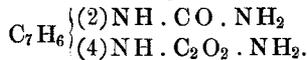


Uramidotolyloxamäthan,



wird aus Amidotolyloxamäthan erhalten, indem man letzteres mittelst verdünnter Schwefelsäure in Sulfat überführt, welches aus heissem Wasser in glänzenden, in kaltem Wasser wenig löslichen Schuppen krystallisirt. Setzt man dem in Wasser suspendirten Sulfat die berechnete Menge von Kaliumcyanat in wässriger Lösung zu, so löst sich ersteres, aber sogleich scheidet sich die neue Verbindung krystallinisch aus. Mit Wasser gewaschen und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt, schmilzt sie bei 218°. Versetzt man die weingeistige Lösung mit Ammoniak, so erhält man kleine farblose Krystalle von

Uramidotolyloxamid,



Vorteilhafter wird es erhalten, indem man Amidotolyloxamid in verdünnter Schwefelsäure löst und der Lösung die berechnete Menge von Kaliumcyanat zufügt. Die auch wenig in heissem Weingeist lösliche Verbindung schmilzt bei 239° unter theilweiser Zersetzung.

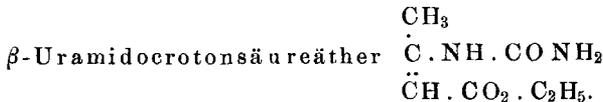
Florenz. Universitätslaboratorium.

216. P. Biginelli: Ueber Aldehyduramide des Acetessigäthers.

[Mitgetheilt von Hugo Schiff.]

(Eingeg. am 24. April.)

Harnstoff und Acetessigäther vereinigen sich nach Rob. Behrend¹⁾ zu gleichen Molekülen und bilden unter Wasserelimination den



Andererseits hat Hugo Schiff²⁾ von 1865 an die Einwirkung des Harnstoffs auf Aldehyde eingehender untersucht und gezeigt, dass sie sich in den meisten Fällen unter Wasserelimination in der Art vereinigen, dass das zweiwertige Aldehydresiduum zwei Atome Wasser-

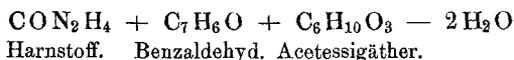
¹⁾ R. Behrend, Ann. Chem. Pharm. 299, 5, 258, 360.

²⁾ H. Schiff, Ann. Chem. Pharm. 151, 186, diese Berichte XV, 1393.

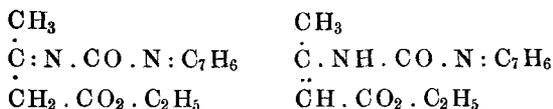
stoff in zwei Amidgruppen ersetzt, welche verschiedenen Harnstoffmolekülen angehören, und dass sich in solcher Weise mehrere Harnstoffmoleküle durch die Aldehydresidua zu »condensirten Harnstoffmolekülen« verketteten lassen. Nur für Acetaldehyd, Chloracetaldehyd, Acrolein und, wie es scheint, auch für Formaldehyd sind Verbindungen bekannt, welche Aldehyd und Harnstoff zu gleichen Molekülen enthalten.

Es war nicht uninteressant zu untersuchen, in welcher Weise die Reaction verlaufen würde, wenn Acetessigäther und Aldehyde gleichzeitig auf Harnstoff einwirken, und ob hierbei der Harnstoff sich wie die Diamine verhalten würde, für welche ich diese Reaction vor einiger Zeit studirt hatte³⁾. Nachstehend gebe ich eine vorläufige Mitteilung über Resultate, welche sich auf Harnstoff und auf condensirte Harnstoffe beziehen.

Lässt man eine Lösung von 13 g Acetessigäther, 10.6 g Benzaldehyd und 6 g Harnstoff in 15 — 20 g absolutem Alkohol etwa 2 Stunden rückfließend kochen, so tritt kaum Färbung ein und beim Erkalten erstarrt die Lösung zur Krystallmasse. Auf dem Saugfilter gesammelt, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und dann aus kochendem umkrystallisirt, erhält man farblose glänzende Blätter, manchmal bündelweise vereinigte platte Nadeln, welche constant bei 207 — 208° schmelzen. Ihre Analyse entspricht der Zusammensetzung $C_{14}H_{16}N_2O_3$ und diese enthält:



Die Constitution der Verbindung ist durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt:



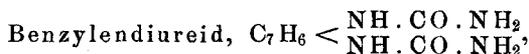
β -Benzuramidobuttersäureäther. β -Benzuramidocrotonsäureäther,

jenachdem der Acetessigäther als Acetoncarbonsäureäther oder als Oxycrotonsäureäther einwirkt.

Die Verbindung kann auch von Behrend's Uramidocrotonsäureäther aus dargestellt werden, wenn man letzteren in absolutem Alkohol löst und mit etwas mehr als einem Molekül Benzaldehyd 4 — 5 Stunden lang rückfließend kochen lässt. Unter diesen Verhältnissen erfolgt die Umwandlung nur langsam. Rascher erfolgt sie auf Zusatz von etwas Acetessigäther, noch besser bei Gegenwart von einigen Tropfen concentrirter Salzsäure.

³⁾ P. Bignelli, Accad. Lincei, 5, Heft 7.

Durch Einwirkung von Acetessigäther auf das von H. Schiff (l. c.) beschriebene:

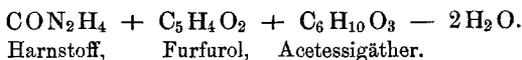


hoffte ich eine Verbindung zu erhalten, worin der Wasserstoff der beiden Amidogruppen durch zwei Acetessigäthergruppen ersetzt wäre. Ich lasse hier unberührt, ob sich vielleicht eine solche Verbindung als Uebergangsglied bildet. Thatsächlich erhielt ich bei 5 — 6 stündigem rückfliessenden Kochen der gemischten alkoholischen Lösungen nur wieder den Benzuramidocrotonsäureäther als Hauptproduct. Aus den alkoholischen Mutterlaugen konnte nur eine kleine Menge von Behrend's Uramidocrotonsäureäther erhalten werden. Es müsste mehr davon gebildet worden sein, aber die bei Weitem grösste Menge desselben musste sich bei dem fortgesetzten Kochen zersetzt haben.

Der β -Benzuramidocrotonsäureäther ist dagegen eine sehr stabile Verbindung. In der Kälte wird er auch von ziemlich concentrirten Säuren und Alkalien nicht angegriffen. Mit 10 procentiger Schwefelsäure gekocht, bemerkt man einen intensiven Geruch nach Benzylalkohol, aber auch nach längerem Kochen ist der grösste Theil noch völlig unverändert.

Beim Kochen mit nicht zu verdünnter Kalilauge destillirt mit den Wasserdämpfen ein Gemenge von Benzaldehyd und Benzylalkohol, es entweicht Ammoniak und in der Flüssigkeit findet sich eine reichliche Menge von Kaliumcarbonat. Als Hauptproduct bildet sich ein wenig lösliches, kaum krystallinisches, gelbes Pulver, vielleicht ein Gemenge von zwei sehr ähnlichen Körpern, über deren Natur ich noch nicht im Klaren bin.

Acetessigäther und Harnstoff unter den oben angegebenen Verhältnissen in alkoholischer Lösung mit Salicylaldehyd, Zimmtaldehyd, Cuminol und anderen Aldehyden gekocht, liefern wohl krystallisirte Verbindungen, welche der Benzylverbindungen in Zusammensetzung und Eigenschaften analog sind. Auch das sehr schön krystallisirende Furfurolderivat entspricht der Zusammensetzung:



Bei der Bildung dieser Verbindungen können statt des Acetessigäthers auch Aceton oder Acetophenon und voraussichtlich auch andere Acetone angewandt werden. Diese Verbindungen sind jedoch weniger stabil als die mit Acetessigäther erhaltenen aldehydischen Uramide.

Florenz. Universitätslaboratorium.