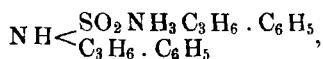


phenylpropylthionaminsäure Phenylpropylamin,



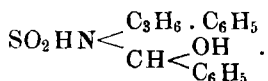
darstellen.

Analyse: Ber. Procente: S 9.48.

Gef. » » 9.63.

Die Verbindung beginnt sich bei 290° zu zersetzen ohne zu schmelzen.

Benzaldehyd - Phenylpropylthionaminsäure,



Fügt man zu der wässrigen Lösung der Phenylpropylthionaminsäure die berechnete Menge Benzaldehyd, so scheidet sich diese Verbindung in schönen quadratischen Blättchen allmählich aus.

Analyse: Ber. Procente: S 10.43.

Gef. » » 10.23, 10.52.

Die Verbindung schmilzt bei 105 — 106°.

Rostock. August 1993.

414. A. Michaelis: Ueber die Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzylamin und dessen Homologen, sowie über einige Derivate der letzteren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 12. August.)

Michaelis und Storbeck¹⁾ haben gezeigt, dass durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzylamin nicht ein Thionylbenzylamin sondern Benzaldehyd entsteht und dass dementsprechend durch Einwirkung von Thionylanilin auf das genannte Amin Benzylidenanilin gebildet wird.

Es musste nun von Interesse sein, festzustellen, wie sich die Homologen des Benzylamins, also einerseits die isomeren Tolubenzylamine, andererseits die isomeren Phenyläthylamine und Phenylpropylamine, verhalten würden.

Ich habe die Reaction des Thionylanilins mit den genannten Aminen zunächst hinsichtlich des ganzen Vorganges der Reaction speciell am Benzylamin in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. G. Schröter aufzuklären gesucht, während Hr. Linow auf meine Veranlassung die

¹⁾ Ann. d. Chem. 274, 197.

Reaction des Thionylchlorides mit den Homologen des Benzylamins, speciell hinsichtlich der Bildung von Aldehyden und Ketonen verfolgt hat. Ausserdem hat Hr. Linow einige neue Derivate der von ihm dargestellten Amine untersucht.

1. Thionylanilin und Benzylamin,

von A. Michaelis und G. Schröter.

Bei der Einwirkung von Thionylanilin auf Benzylamin entstand, wie früher gezeigt, neben Benzylidenanilin eine unlösliche schwefelhaltige Verbindung, deren Natur noch nicht aufgeklärt war und die mit Wasser zusammengebracht eine Lösung lieferte, in der thioschwefelsaures Ammonium, vielleicht neben trithionsaurem Salz enthalten war. Wir haben zunächst diese schwefelhaltige Verbindung näher untersucht. Dieselbe liess sich als solche schwer rein erhalten, da sie auch bei fortgesetztem Auswaschen mit Aether nicht frei von organischen Verbindungen zu erhalten war; sie ergab z. B. nach Tage langem Waschen mit Aether und sorgfältigem Trocknen noch 2.7 Proc. Kohlenstoff. Zur weiteren Untersuchung wurde die Verbindung in Wasser gelöst und der Gehalt an thioschwefelsaurem Salz durch Titration mit einer Jodlösung ermittelt. 0.2694 g Substanz verbrauchten in wässriger Lösung z. B. 5.1 ccm einer Jodlösung, welcher im ccm 0.0122 g Jod entsprach. Die Verbindung enthielt also 28.12 Proc. Ammoniumthiosulfat und dieser Gehalt liess sich durch weiteres Auswaschen mit Aether nur auf 29.27 Proc. steigern. Um festzustellen, woraus die Hauptmenge der schwefelhaltigen Verbindung bestände, wurde eine grössere Menge derselben in Wasser gelöst und die wässrige Lösung neben Schwefelsäure im Exsiccator concentrirt. Es schied sich so nach kurzer Zeit eine reichliche Menge von farblosen Krystallen aus, die durch nochmaliges Umkrystallisiren gereinigt wurden. Diese ergaben sich als reines trithionsaures Ammonium $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_3 \text{O}_6$.

Analyse: Ber. Procente: S 42.10, N 12.28.

Gef. » » 42.12, 41.68, » 11.86, 11.52.

Thioschwefelsaures Ammonium würde dagegen verlangen

Ber. Procente: S 43.24, N 18.91.

Das trithionsaure Ammonium das bis jetzt nicht bekannt war, krystallisirt wie das Kaliumsalz wasserfrei und bildet wie dieses prismatische Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind, aber nicht an der Luft zerfliessen. Es bildet mit Säure erwärmt Schwefel, schweflige Säure und Schwefelsäure und zeigt auch alle anderen Reactionen der trithionsauren Salze.

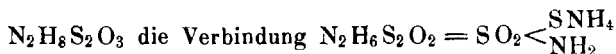
Das thioschwefelsaure Ammonium, das nach Rammelsberg an der Luft zerfliesslich, also leichter löslich ist als das trithionsaure Salz, musste sich in der Mutterlauge angesammelt haben. In der

That enthielt der Trockenrückstand jetzt zufolge Titration mit Jodlösung 42.73 Proc. dieses Salzes.

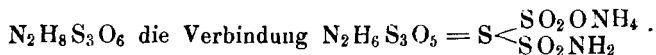
Danach ist mit Sicherheit festgestellt, dass in der wässrigen Lösung der bei der Einwirkung von Thionylanilin auf Benzylamin entstehenden schwefelhaltigen Verbindung der Hauptmenge nach trithionsaures, in geringerer Menge thioschwefelsaures Ammonium enthalten ist, und zwar ersteres zu etwa $\frac{7}{10}$, letzteres zu $\frac{3}{10}$.

Das ätherische Filtrat enthielt, wie schon angeführt, Benzylidenanilin. Wurde dieses durch verdünnte Salzsäure in Anilin und Benzaldehyd gespalten und letzteres destillirt, so wurden immer neben demselben höher siedende schwefelhaltige Producte erhalten. Ueber diese erhielten wir Klarheit, als wir die Lösung des Benzaldehyds (in Benzol) nicht unmittelbar destillirten, sondern im Exsiccator neben Schwefelsäure concentrirten; es krystallisirte dann eine nicht unbedeutliche Menge eines festen Körpers aus, der sich als reiner Schwefel erwies. Von diesem getrennt ergab die Flüssigkeit bei der Destillation nun fast reines Bittermandelöl.

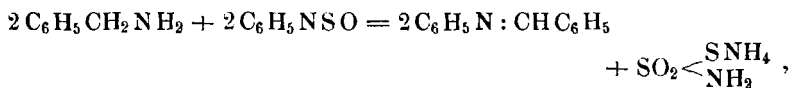
Will man sich von der Bildung der so festgestellten Körper Rechenschaft geben, so ist dies nicht anders möglich, als dass man annimmt, es seien statt der genannten polythionsauren Salze ursprünglich wasserärmere Verbindungen, also Amide, bezw. Ammoniumsalze von Amidosäuren vorhanden gewesen, die erst durch Wasseraufnahme in die gefundenen Salze übergingen, und zwar statt:



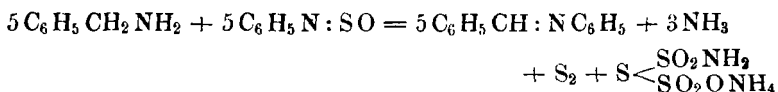
und statt



In diesem Fall wird die Umsetzung unter Bildung von $\text{SO}_2 < \begin{smallmatrix} \text{SNH}_4 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ durch die schon früher angegebene einfache Gleichung ausgedrückt:



während bei der Bildung von dem Amid der Trithionsäure auch Ammoniak neben Schwefel entstehen muss.



Beim Zusammenbringen mit Wasser gehen die genannten Amide als thioschwefelsaures und trithionsaures Ammonium in Lösung.

2. Thionylchlorid und die Homologen des Benzylamins von E. Linow.

Die Tolubenzylamine wurden nach den Angaben von Th. Kröber¹⁾ aus den entsprechenden Toluidinen durch Ueberführung in das Nitril und Reduction desselben nach Ladenburg's Methode erhalten.

Die Einwirkung des Thionylchlorids auf die Tolubenzylamine erfolgt immer so, dass zunächst das Thionylamin entsteht und auch das erst gebildete salzsaure Salz zersetzt wird. Man bringt daher zur Ausführung der Reaction zur Lösung von 1 Mol. der Base in Benzol 1 Mol. Thionylchlorid und erhitzt so lange, bis das zuerst abgeschiedene salzsaure Salz fast ganz verschwunden und die Salzsäureentwicklung beendet ist.

Das Filtrat wird dann durch Destillation aus dem Wasserbade, zuletzt im luftverdünnten Raum von Benzol befreit.

Es hinterbleibt eine trübe dunkle Flüssigkeit, die sich weder bei gewöhnlichem noch bei vermindertem Druck unzersetzt destilliren lässt. Eine Reinigung gelingt jedoch auch hier nach der in der vorhergehenden Mittheilung angegebenen Methode, indem man die rückständige Flüssigkeit in trockenem unter 50° siedendem Petroleumäther löst, filtrirt und den Aether durch Erhitzen im Wasserbade unter vermindertem Druck und wiederholtem Ein- und Austritt von Wasserstoff vollständig vertreibt. Die Thionylamine hinterbleiben dann als hellbräunliche, vollkommen klare, aromatisch riechende Flüssigkeiten, die alle Eigenschaften und Reactionen, die dieser Körperklasse im Allgemeinen zukommen, besitzen. Die Orthoverbindung zeigte fast genau den richtigen Schwefelgehalt:

Analyse: Ber. für $C_8H_9N:SO$.

Procente: S 19.16.

Gef. » » 18.01.

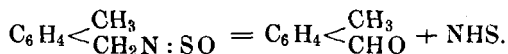
während die Paraverbindung erheblich zu wenig Schwefel lieferte, nämlich 13.73 pCt., was sich daraus erklärt, dass sich die letzten Mengen von Benzol oder Petroleumäther dieser Verbindung nicht ohne Zersetzung derselben entziehen lassen.

Erhitzt man diese Thionyltolubenzylamine auf 130—140°, so verwandeln sie sich in eine dickflüssige, dunkle Masse, aus welcher durch Destillation mit Wasserdampf die entsprechenden Aldehyde, wenn auch nur in geringer Menge, erhalten werden konnten.

Die *o*-Verbindung lieferte bei weitem mehr Aldehyd, als die *p*-Verbindung. Die Aldehyde wurden einerseits durch ihre Reactionen als solche, andererseits durch ihre Ueberführung in die entsprechenden Toluylsäuren nachgewiesen. Während also das Benzylamin direct mit Thionylchlorid Aldehyd liefert, gehen die Tolubenzylamine

¹⁾ Diese Berichte 23, 1026.

zunächst in die leicht veränderlichen Thionylverbindungen über, die dann bei höherer Temperatur Aldehyde liefern. Man kann die Umsetzung durch die Gleichung ausdrücken:



Die Verbindung NHS, die nicht isolirt werden kann, giebt mit Wasser entweder direct thioschwefelsaures Ammonium ($2\text{NHS} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_3$) oder trithionsaures Salz ($5\text{NHS} + 6\text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\text{H}_8\text{S}_3\text{O}_6 + 3\text{NH}_3 + \text{S}_2$), bezw. die Zersetzungsproducte dieser Verbindungen.

Thionyl- β -phenyläthylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}:\text{SO}$.

Das β -Phenyläthylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$, wurde in bekannter Weise aus dem Benzylecyanid durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung erhalten. Bringt man 1 Mol. desselben in Benzollösung mit 1 Mol. Thionylchlorid zusammen und erhitzt einige Zeit, so entsteht das Thionylphenyläthylamin, dass sich bei grosser Vorsicht unter vermindertem Druck destilliren lässt.

Analyse: Ber. Procente: S 19.15.

Gef. » » 19.46.

Das Thionylphenyläthylamin bildet eine gelbe bei $170-173^\circ$ unter 25 mm Druck siedende Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch und wird von Wasser beim Erhitzen in die Base und Schwefeldioxyd zerlegt, welches bei Zusatz einer Mineralsäure entweicht. Sie giebt beim Erhitzen für sich keinen Aldehyd.

Phenyläthylthionaminsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{N}<^{\text{SO}_2\text{H}}_{\text{H}}$

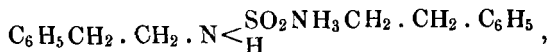
Fällt als weisses amorphes Pulver, wenn man Schwefeldioxyd in eine ätherische Lösung des Amins einleitet. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und sublimirt, ohne zu schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: S 17.30.

Gef. » » 17.12.

Versetzt man die wässrige Lösung mit der äq. Menge von Phenyläthylamin, so krystallisirt leicht das

Phenyläthylthionaminsaure Phenyläthylamin,

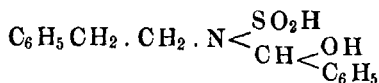


in rhombischen Prismen aus, die in Wasser schwer löslich sind und beim Erhitzen sublimiren, ohne zu schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: S 10.46,

Gef. » » » 10.24.

Auch mit Anilin bildet die Phenyläthylthionaminsäure leicht ein krystallisirendes Salz. Versetzt man ihre wässrige Lösung mit Benzaldehyd, so scheidet sich die entsprechende Verbindung



in weissen Krystallen aus, die bei 114° schmelzen.

Das Acetylphenyläthylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NHCOCH}_3$ aus Essigsäureanhydrid und der Base erhalten, bildet bei 51° schmelzende Krystalle, während die Benzoylverbindung bei 116° schmilzt.

Analysen: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_9\text{N} \cdot \text{HCOCH}_3$.

Procente: C 73.62, H 7.97.

Gef. » » 73.55, » 7.54.

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_9\text{N} \cdot \text{HCOCH}_3$.

Procente: N 6.22,

» » 6.42.

Mit Phenylsenfölbildet die Base leicht den Sulfoharnstoff $\text{CS} \begin{array}{l} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, welcher bei 106° schmilzt.

Analyse: Ber. Procente: S 12.50,

Gef. » » 12.51.

Das Pikrat des β -Phenyläthylamins scheidet sich auch aus der verdünnten Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz einer concentrirten Pikrinsäurelösung aus und schmilzt aus Alkohol umkrystallisirt bei 168° .

Thionyl- α -phenyläthylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} : \text{SO} \cdot \text{CH}_3$

Das α -Phenyläthylamin wurde aus dem Phenylhydrazon des Acetophenons theils nach der Methode von Tafel¹⁾ durch Reduction mit Natriumamalgam, theils durch Reduction mit Natrium in absolut-alkoholischer Lösung erhalten. Letztere Methode liefert recht befriedigende Resultate. Die Base siedete bei 185° unter 756 mm Druck und hat ein spec. Gew. von 0.9395 bei 15° . Das wie oben angegeben erhaltene Pikrat schmilzt bei 189° .

Die Thionylverbindung wurde wie bei dem β -Phenyläthylamin angegeben erhalten, liess sich aber nicht destilliren, sondern nur vermittelst niedrig siedenden Petrolenmäthers reinigen. Sie bildet eine bräunlich-gelbe, angenehm riechende Flüssigkeit, die mit Alkali sofort in die Base und schwefligsaures Salz zerfällt.

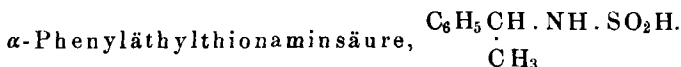
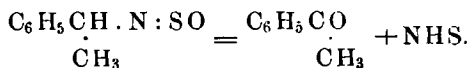
Analyse: Ber. Procente: S 19.15,

Gef. » » 18.82.

Beim Erhitzen des Thionyl- α -phenyläthylamins im zugeschmolzenen Rohr auf 130° blieb es noch völlig unverändert, bei 200° aber hatte es sich in eine dicke dunkle Masse verwandelt, aus welcher durch Destillation mit alkalischem Wasser Acetophenon isolirt werden

¹⁾ Diese Berichte 19, 1929.

konnte. Dasselbe wurde mit Aether ausgeschüttelt und durch Ueberführen in das Phenylhydrazon identificirt.

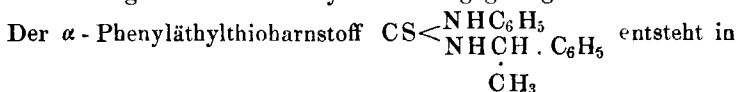


Die Verbindung wird ganz wie die Thionaminsäure des β -Phenyläthylamins erhalten und gleicht dieser durchaus.

Analyse: Ber. Procent: S 17.30,

Gef. » » 17.27.

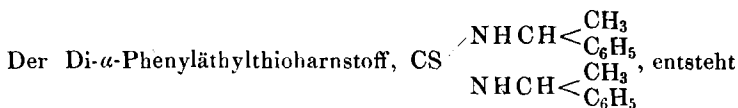
Die Bildung einer Benzaldehydverbindung gelang nicht.



bekannter Weise aus der Base und Phenylsenföl und bildet aus Alkohol umkrystallisirt seidenglänzende, wie die isomere Verbindung bei 106° schmelzende Krystalle.

Analyse: Ber. Procente: S 12.50.

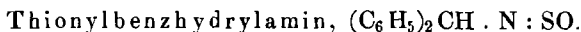
Gef. » » 12.48.



beim Erhitzen der Base mit Schwefelkohlenstoff unter Zusatz von Alkohol und schmilzt aus Alkohol krystallisirt bei 163°. Ohne Zusatz von Alkohol entsteht dagegen das phenyläthylthiocarbaminsäure Phenyläthylamin (Schmp. 143°).

Analyse: Ber. Procente: S 11.26.

Gef. » » 11.07.



Das Benzhydrilamin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{NH}_2$, wurde zuerst von Bal-
sohn und Friedel¹⁾ durch Einwirkung von conc. wässriger Am-
moniakflüssigkeit auf Diphenylbrommethan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHBr}$, dargestellt
und später von Goldschmidt²⁾ aus Benzophenonoxim durch Re-
duction mit Natriumamalgam erhalten. Ich habe es durch Reduction
von Benzophenonphenylhydrazon mittelst Natrium in heisser alko-
holischer Lösung gewonnen. Trägt man hierbei das Natrium schnell ein,
so erhält man viel Diphenylmethan und Ammoniak, während beim lang-
samen Eintragen des Natriums eine gute Ausbeute an Benzhydril-
amin erhalten wird. Neben diesem entsteht das indifferente Dibenz-
hydrilamin (Schmp. 136—137°). Zur Trennung von diesem und vom

¹⁾ Bull. soc. chim. 33, 587.

²⁾ Diese Berichte 19, 3232.

Anilin versetzt man mit nicht zu viel Wasser, wodurch allein das Dibenzhydrilamin ausgeschieden wird und destillirt das Filtrat mit Wasserdampf, wobei man ziemlich lange erhitzen muss, um das Benzhydrilamin überzutreiben. Das Destillat wird mit Lakmus gebläut, bis zur Rothfärbung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und das Anilin ausgeschüttelt, worauf man das Benzhydrilamin leicht isoliren kann. Es siedet bei 288° , zieht an der Luft leicht Kohlensäure an unter Bildung eines festen Carbonats und giebt mit den meisten Mineralsäuren schwer lösliche, gut krystallisirende Salze.

Das Sulfat schmilzt bei 244° , das ebenfalls leicht krystallisirende Acetat bei 141° .

Das Thionylbenzhydrilamin wird leicht erhalten, indem man 1 Mol. des Benzhydrilamin in Benzollösung mit 1 Mol. Thionylchlorid so lange erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht, das Benzol auf dem Wasserbade entfernt und den Rückstand unter vermindertem Druck destillirt. Es geht alsdann unter 35 mm Druck bei 88° über.

Analyse: Ber. Procente: S 13.97.

Gef. » » 13.65.

Die Verbindung bildet eine hellgelbe Flüssigkeit von aromatischem Geruch und wird von Wasser langsam, von Alkali rasch zersetzt. Erhitzt man sie unter gewöhnlichem Druck auf 150° bis 200° , so erhält man eine fast feste Masse, aus welcher durch Alkohol Benzophenon und eine schwefelhaltige Substanz erhalten wurden, deren Schwefelgehalt auf eine Verbindung (oder ein Gemisch) von Benzophenon und Thiobenzophenon, $\text{CS}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, stimmte. Sie schmolz bei 151° .

Das Thiobenzhydrilamin zersetzt sich also beim Erhitzen zum Theil nach der Gleichung:



Das Benzhydrilamin condensirt sich ausserordentlich leicht mit Aldehyden (nicht mit Ketonen) zu festen, schön krystallisirenden Verbindungen. Dieselben werden schon durch verdünnte Säuren sehr leicht in die Componenten gespalten und entstehen nicht, wenn man das essigsaure Salz in wässriger Lösung mit dem Aldehyd versetzt.

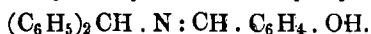
Benzylidenbenzhydrilamin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{N} : \text{CHC}_6\text{H}_5$.

Vermischt man moleculare Mengen von Benzaldehyd und Benzhydrilamin, so entsteht unter lebhafter Erwärmung und Wasseraustritt eine feste krystallinische Masse. Diese liefert durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol die reine Benzylidenverbindung, welche bei $98-99^{\circ}$ schmilzt.

Analyse: Ber. Procente: N 5.16.

Gef. » » 5.38.

Orthooxybenzylidenbenzhydramin,

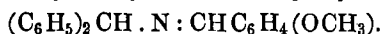


Die Verbindung wird wie die vorhergehende unter Anwendung von Salicylaldehyd erhalten und krystallisirt aus heissem Alkohol in langen gelben Nadeln, die bei 131° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 4.88.

Gef. » » 5.05.

Methoxybenzylidenbenzhydramin,



Anisaldehyd condensirt sich leicht mit dem Benzhydramin zu dieser Verbindung, die kleine Krystalle vom Schmp. $110-111^\circ$ bildet. Sie ist in Alkohol leicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: N 4.65.

Gef. » » 4.77.

Cinnamylidenbenzhydramin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{N} : \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

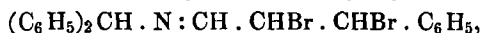
Unter Anwendung von Zimmtaldehyd erhalten, bildet diese Verbindung röthlich-weiße Krystalle, die bei 128° schmelzen und in Alkohol schwer, in Eisessig leichter löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: N 4.71.

Gef. » » 4.97.

Versetzt man die Eisessiglösung mit der molecularen Menge Brom, so verschwindet die Farbe desselben sofort und es scheidet sich das

Dibromcinnamylidenbenzhydramin,



in farblosen, schwer auch in Eisessig löslichen Nadeln aus, die sich bei $170-180^\circ$ unter starker Bräunung zersetzen.

Analyse: Ber. Procente: Br 35.01.

Gef. » » 34.82.

Der Phenylbenzhydraminthioharnstoff, $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NH} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{CH} (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{smallmatrix}$, entsteht leicht durch Erhitzen des Benzhydramins mit Phenylsenföhl und ist auch in heissem Alkohol, leichter in Eisessig löslich. Er schmilzt bei 180.5° .

Analyse: Ber. Procente: S 10.06.

Gef. » » 9.85.

Die Resultate vorliegender Arbeit lassen sich kurz dahin zusammenfassen:

1. Thionylanilin bildet mit Benzylamin Benzylidenanilin neben den Ammoniumsalzen, der Amidosäuren der Thioschwefelsäure und der Trithionsäure. Ausserdem entsteht freier Schwefel und wahrscheinlich Ammoniak.

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 Re-

action 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.