

Mittheilungen.

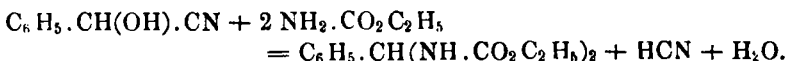
51. Fritz Lehmann: Ueber die Condensation von Benzaldehydcyanhydrin mit Urethan.

[Aus dem I. chemischen Institut der Berliner Universität.]

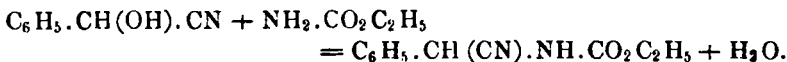
(Eingegangen am 22. Januar; mitgetheilt in der Sitzung am 28. Januar von Hrn. O. Diels.)

Wie Tiemann in einer Reihe von Untersuchungen¹⁾ gezeigt hat, condensiren sich α -Cyanhydrine mit Ammoniak und Aminen leicht unter Wasseraustritt zu Nitrilen von Aminosäuren. Die analoge Reaction vollzieht sich auch zwischen Harnstoff und Benzaldehydcyanhydrin²⁾ ohne Anwendung eines Condensationsmittels, wenn man molekulare Mengen beider Körper längere Zeit auf 100° erhitzt.

Ich habe untersucht, ob das Urethan, welches sich im Gegensatz zum Harnstoff nicht mehr wie eine Base, sondern wie eine schwache Säure³⁾ verhält, ebenso mit Mandelsäurenitril reagirt wie Harnstoff. Das ist nicht der Fall. Erhitzt man nämlich die molekularen Mengen von Urethan und Benzaldehydcyanhydrin längere Zeit auf dem Wasserbade, so entweicht Blausäure. Es entsteht das zuerst von Bischoff⁴⁾ aus Benzaldehyd und Urethan dargestellte Benzyli-dendiurethan, während die Hälfte des angewandten Nitrils nicht an der Reaction theilnimmt.



Dagegen vollzieht sich die Condensation im obigen Sinne, wenn man dem Reaktionsgemisch die für ein Molekül berechnete Menge wasserfreies Chlorzink beifügt. Es entsteht dann das Nitril der Phenylurethanoessigsäure (oder das Urethanobenzylcyanid) in so glatter Reaction, dass 80 pCt. desselben in reinem Zustand isolirt wurden.



Das Nitril lässt sich durch kalte rauchende Salzsäure glatt in das Amid überführen.

¹⁾ Diese Berichte 14, 1957 [1881].

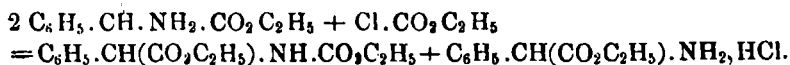
²⁾ Pinner und Lifschütz. Diese Berichte 20, 2351. [1887].

³⁾ Die wässrige Lösung des sehr leicht löslichen Urethans reagirt neutral. Verbindungen desselben mit Säuren existiren nicht, dagegen bildet es, in ätherischer Lösung mit metallischem Natrium behandelt, unter Wasserstoffentwicklung eine Natriumverbindung.

⁴⁾ Diese Berichte 7, 634 [1874].

Die Versuche, dieses Amid durch Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien zur Gewinnung der Säure zu verseifen, führten nicht zum Ziele. Dabei entstanden immer Gemische von mehreren Producten, deren Trennung nicht durchgeführt wurde.

Man kann dagegen das Amid durch Behandeln mit Salzsäure und Alkohol in den Ester der Säure überführen und diese daraus durch Verseifung gewinnen. Jedoch hat man nicht nöthig, zu diesem Zwecke das Amid erst zu isoliren, und verfährt bequemer so, dass man das in heissem Alkohol, der die zur Verseifung ausreichende Menge Wasser enthält, gelöste Nitril mit trockenem Salzsäuregas behandelt. Die Ausbeute an reinem Ester beträgt dabei 70 pCt. der theoretischen. Die Verseifung des Esters zur Säure verläuft glatt und quantitativ, wenn man ihn bei Wasserbadtemperatur mit der berechneten Menge Normalkalilauge bis zur Lösung schüttelt. A. Kossel¹⁾ hat den Ester und die Säure ebenfalls synthetisch dargestellt. Während in obiger Reaction das fertige Urethanmolekül als Aminorest eingeführt wird, hat er die Urethangruppe synthetisirt. Die von ihm verwandte Reaction vollzieht sich zwischen Phenylaminoessigsäureäthylester und Chlorameisensäureester nach folgender Gleichung:



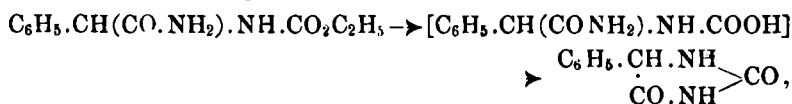
Der auf diesem Wege gewonnene Ester ist mit dem von mir dargestellten zweifellos identisch, beide stimmen im Schmelzpunkt und den Löslichkeiten überein. Dagegen giebt Kossel den Schmelzpunkt der Säure zu 155° an, während ich 118—120° (corr. 119—121°, die Säure schmilzt auch in reinstem Zustand nicht ganz constant) gefunden habe. Ich nehme an, dass die Angabe 155° auf einem Versehen oder vielleicht einem Druckfehler beruht, der aus 115° 155° gemacht hat.

Da die Säure wegen ihres asymmetrischen Kohlenstoffatoms, wie alle die mit ihr verwandten, in dieser Arbeit zu besprechenden Körper, als racemische Verbindung anzusehen ist, so habe ich ihre Spaltung in die optisch activen Componenten versucht. Jedoch scheiterten die Versuche daran, dass die übrigens ziemlich leicht löslichen Salze der Säure mit den Alkaloiden Strychnin, Brucin, Morphin, Chinin, Cinchonin bisher nur als Syrupe vorliegen, die noch keine Anzeichen von Krystallisation aufweisen.

Eine merkwürdige Umwandlung des oben besprochenen Condensationsproductes ist seine Ueberführung in α -Phenylhydantoïn. Wenn man das Amid bei Wasserbadtemperatur mit starker Kalilauge

¹⁾ Diese Berichte 24, 4145 [1881].

(33-proc.) bis zur eben erfolgten Lösung behandelt, so enthält diese Lösung, neben anderen Verseifungsproducten, ziemlich viel α -Phenylhydantoïn als Kaliumsalz. Die Entstehung desselben muss man sich entweder durch Verseifung der Urethanestergruppe und darauf folgende Ringschliessung unter Wasseraustritt erklären:



oder, was mehr Wahrscheinlichkeit für sich hat, durch innere Condensation des Amids unter Alkoholaustritt, veranlasst durch den Einfluss des starken Alkalis.

Das so gebildete α -Phenylhydantoïn, von dem etwa 25 pCt. der Theorie in reinem Zustande isolirt werden konnten, wurde durch den Schmelzpunkt, die Analyse und die Krystallwasserbestimmung identificirt. Dieser Uebergang ist merkwürdig, erstens weil bei einem so kräftigen Verseifungsangriff der Amidstickstoff nicht abgespalten wird, und zweitens in Rücksicht darauf, dass man mittels der von Pinner¹⁾ ausgeführten Aufspaltung des Phenylhydantoïns zur Phenylhydantoïnsäure das Stickstoffatom vom einen Ende der Kette an das andere Ende derselben verlegen kann:



In der Absicht, das Urethanobenzylcyanid nach der von Hantzsch²⁾ angegebenen Reaction unter Ersetzung des Alkoholrestes durch den Hydroxylaminrest in ein Derivat des Oxyharnstoffs überzuführen, habe ich in siedender alkoholischer Lösung zwei³⁾ Mol.-Gew. Hydroxylamin darauf einwirken lassen. Es trat aber nur ein Mol.-Gew., und zwar unter Anlagerung, in Reaction. Das Product ist ein schön krystallisirter Körper, der Fehling'sche Lösung weder in der Kälte noch beim Kochen reducirt.

Eine Anlagerung kann nur an der Nitrilgruppe erfolgt sein und sollte nach der von Tiemann⁴⁾ zuerst beschriebenen, später vielfach benutzten Reaction zur Bildung eines Amidoxims mit der Gruppe $\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{N.OH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ führen.

Die bisher dargestellten Amidoxime⁵⁾ besitzen durchweg sowohl basische wie saure Eigenschaften und bilden dementsprechend mit Säuren und Basen beständige Salze. Auch lassen sie sich leicht

¹⁾ Diese Berichte 21, 2326 [1886]. ²⁾ Diese Berichte 27, 799 [1894].

³⁾ weil eines mit der Nitrilgruppe reagiren konnte.

⁴⁾ Diese Berichte 17, 126 [1884].

⁵⁾ vgl. Tiemann und seine Schüler, diese Berichte 17, 2745 [1884]. 18, 1053, 1063 und 1068 [1885].

alkyliren und liefern dabei Körper, die nur noch basische Eigenschaften besitzen. In Hinblick auf ihre Constitution zeichnen sie sich durch eine auffallende Beständigkeit aus. Tiemann erwähnt vom Benzenylamidoxim¹⁾: »Die Verbindung ist durch ausserordentliche Beständigkeit bei der Einwirkung von Säuren und Basen ausgezeichnet. Man kann Lösungen in concentrirten Säuren und Alkalien eindampfen, ohne dass Zersetzung eintritt.« Auch die von mir, wie oben angegeben dargestellte Verbindung besitzt basische Eigenschaften. Sie löst sich in der berechneten Menge Normalsalzsäure und bildet ein aus Wasser krystallisirbares Hydrochlorat und Hydrobromat. Jedoch fehlen ihr vollständig die sauren Eigenschaften. Sie bildet keine Metallsalze und löst sich nicht in kalten Alkalilösungen und Ammoniak. In heissem verdünntem Ammoniak ist sie nicht leichter löslich als in heissem Wasser und krystallisirt aus der ammoniakalischen Lösung unverändert heraus. Mit diesem Verhalten stimmt auch der Grad ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien überein. Während sie, wie die Amidoxime, mit 20-procentiger Salzsäure stundenlang ohne Zersetzung gekocht werden kann, ist sie — im Gegensatz zu jenen — höchst empfindlich gegen Alkali. Fügt man zu einer kochenden wässrigen Lösung der Base einige Tropfen starke Kalilauge, so lässt sich sehr bald die unter Hydroxylaminabspaltung erfolgende Zersetzung vermittelst Fehling'scher Lösung nach dem Abkühlen nachweisen.

Diese sehr prägnant hervortretenden Thatsachen veranlassen mich zu der Annahme, dass in der aus Urethanocyanbenzyl durch Hydroxylamin entstehenden Verbindung ein Vertreter der den Amidoximen isomeren Oxamidine vorliegt.

Während die Amidoxime, wie Tiemann festgestellt hat, die Gruppe $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{N.OH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ enthalten, kommt den isomeren Oxamidinen die Gruppe $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH.OH} \end{smallmatrix}$ zu. Diese Constitutionsformel erklärt das Verhalten der von mir dargestellten Verbindung recht gut. Zunächst das Auftreten von freiem Hydroxylamin bei der Zersetzung durch Alkali; ferner das Fehlen der sauren²⁾ und Vorhandensein der stark basischen Eigenschaften, damit im Zusammenhang die Empfindlichkeit gegen Alkali und die Beständigkeit gegen Säuren. Auch die so leicht und glatt verlaufenden Umsetzungen mit Essigsäureanhydrid, ferner mit Cyansäure und Phenylcyanat, welche sehr beständige, schön

¹⁾ Diese Berichte 17, 1686 [1884].

²⁾ Bei den Amidoximen wird der saure Charakter der an dem Stickstoff sitzenden Hydroxylgruppe jedenfalls durch die Nähe der doppelten Bindung entwickelt, während dies bei den Oxamidinen nicht zutrifft.

krystallisirte Verbindungen liefern, finden durch diese Constitutionsannahme ihre natürliche Erklärung. Jedoch können über die Constitution dieser Körper zuverlässige Angaben nicht gemacht werden, da bisher nicht festgestellt ist, welches Wasserstoffatom, und ob in den drei Fällen dasselbe, in Reaction tritt.

Experimentelles.

Bildung des Benzylidendiurethans.

5 g Benzaldehydcyanhydrin wurden mit 3.4 g Urethan 3 Stdn. lang auf dem Wasserbade erbitzt. Es trat intensiver Blausäuregeruch auf. Beim Abkühlen in Eis schied sich dann aus dem dicken Syrup langsam ein festes Product in langen weichen Nadeln ab. Die Masse hinterliess, nach einiger Zeit auf porösen Thon gebracht, 2.2 g krystallinisches Product (etwa 50 pCt. der Theorie). Aus verdünntem Alkohol (gleiche Volumina Alkohol und Wasser) zweimal umkrystallisirt, bildete dasselbe Büschel, die aus zarten weichen Nadeln bestanden. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Benzylidendiurethans:

$C_{13}H_{18}O_4N_2$. Ber. C 58.64, H 6.77, N 10.53.
 Gef. » 58.60, 58.64, » 6.83, 7.02, » 10.76.

Die Eigenschaften stimmten mit denen der von Bischoff¹⁾ beschriebenen Verbindung überein.

Urethanophenylacetonitril (Cyanbenzylurethan), $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot CO_2 C_2H_5$.

Versetzt man eine Lösung von 21 g Urethan in 30 g Benzaldehydcyanhydrin mit 45 g fein zerriebenem trockenem Chlorzink, so tritt ziemlich heftige Erwärmung ein. Wenn die Masse sich wieder abgekühlt hat, erhitzt man noch 2 Stdn. unter häufigem Umrühren auf dem Wasserbad. Beim Verreiben des so resultirenden syropösen Productes mit 200 ccin kaltem Wasser geht es in festen, undeutlich krystallinischen Zustand über. Die Chlorzinklauge wird abgesaugt und der in Wasser suspendirte Rückstand solange mit strömendem Wasserdampf behandelt, bis das Destillat klar abläuft und nicht mehr nach Bittermandelöl riecht. Beim schnellen Abkühlen unter Schütteln erstarrt der Destillationsrückstand in harten Körnern. Zur weiteren Reinigung empfiehlt es sich, dieselben in 100 ccin Chloroform aufzunehmen, die Lösung mit Wasser zu waschen und durch Faltenfilter zu filtriren, bis sie trocken ist. Aus der auf etwa 30 ccin eingengten Flüssigkeit fällt beim Zusatz von 250 ccin Petroläther eine

¹⁾ l. c. Eine geringe Differenz besteht im Schmelzpunkt, den ich als 175–176° (corr. 178–179°) festgestellt habe, während Bischoff 171° angiebt.

milchige Trübung aus, die bald in weissen Nadelchen und Krusten erstarrt. Die Ausbeute an diesem schon fast reinen Product beträgt 80 pCt. der Theorie.

Zur Analyse wurde der Körper zweimal aus Petroläther umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet.

0.2893 g Sbst.: 0.6865 g CO_2 0.1568 g H_2O . — 0.2278 g Sbst.: 0.5400 g CO_2 , 0.1222 g H_2O . — 0.2176 g Sbst.: 0.5146 g CO_2 , 0.1175 g H_2O . — 0.2072 g Sbst.: 25.3 ccm N (26°, 763 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 64.70, H 5.88, N 13.72.
Gef. » 64.68, 64.64, 64.49, » 6.02, 5.96, 5.99, » 13.61.

Der Schmelzpunkt liegt bei 83°. Die Verbindung ist unlöslich in kaltem Aether und kaltem Wasser, leicht löslich in Chloroform und warmem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol. Aus Petroläther, auch aus verdünntem Alkohol, kann sie bequem umkrystallisirt werden. Sie löst sich nicht in verdünnten Säuren und Alkalien; von concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure wird sie unter Amidbildung langsam aufgenommen. Mehrstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid lässt die Substanz unverändert.

Urethanophenylacetamid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_7\text{H}_5$.

5 g des Nitrils werden fein zerrieben mit 125 ccm rauchender Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) übergossen. In der Kälte schon tritt dann bei öfterem Umschütteln nach etwa $\frac{1}{2}$ Std. klare Lösung ein. Man lässt die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur einen Tag stehen und verdünnt darauf mit dem dreifachen Volumen Wasser, wonach bald die Abscheidung eines weissen Productes in sandigen harten Körnchen beginnt. Die Krystallisation wird durch längeres Stehen bei 0° vervollständigt. Die Ausbeute beträgt 5 g oder 90 pCt. der Theorie. Durch Lösen in 230 ccm siedendem Alkohol unter Behandlung mit Thierkohle umkrystallisirt, bildet das Amid kleine, irisirende, ziemlich regelmässige, vierseitige Prismen mit dachförmigen Enden, die sich aus der erkalteten Lösung jedoch ziemlich vollständig abscheiden.

Analysirt wurde ein zweimal aus Alkohol umkrystallisirtes und bei 100° getrocknetes Product.

0.1699 g Sbst.: 0.3692 g CO_2 , 0.1004 g H_2O . — 0.1848 g Sbst.: 21.0 ccm N (26°, 764 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 59.46, H 6.30, N 12.60.
Gef. » 59.25, » 6.56, » 12.68.

Die Substanz schmilzt bei 202—203° (corr. 206—207°). Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure schon in der Kälte und wird beim Verdünnen daraus unverändert abgeschieden.

Im Uebrigen ist sie in allen Lösungsmitteln schwer oder unlöslich mit Ausnahme von siedendem Alkohol. 1 g löst sich in 45 ccm desselben. Beim Kochen mit Säuren und Alkalien wird sie verändert.

Ueberführung des Phenylurethanacetamids in α -Phenylhydantoïn.

4 g des Amids wurden, fein zerrieben, mit 8 ccm 33-procentiger Kalilauge im Wasserbade unter kräftigem Schütteln auf 90–100° erhitzt, bis eben klare Lösung eingetreten war, was etwa 5 Minuten dauerte. Nach sofortigem Abkühlen schied sich auf Zusatz von 12 ccm 20-procentiger Salzsäure ein krystallinisches Product in undeutlichen Blättchen ab.

Die Menge desselben betrug nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen bei 110° 2.5 g. Aus 25 ccm verdünntem Alkohol (1 Volumen Alkohol, 2 Volumina Wasser) umkrystallisirt, bildete es glänzende weisse Blättchen, welche die Mutterlauge breitartig erfüllten. Das auskrystallisirte Product wurde noch zweimal aus 15 ccm verdünntem Alkohol von derselben Stärke umkrystallisirt und zur Analyse bei 110° getrocknet. Die Ausbeute an reinem Phenylhydantoïn betrug fast 1 g, jedoch ist die bei der Reaction entstehende Menge jedenfalls viel grösser.

$C_9H_8O_2N_2$. Ber. C 61.36, H 4.54, N 15.91.

Gef. » 61.25, » 4.64, » 15.80.

Aus Wasser umkrystallisirt und an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Gewichtsconstanz stehen gelassen, enthielt das Product 1 Molekül Krystallwasser, welches bei 2-stündigem Erwärmen auf 110° vollständig entwich.

0.6645 g Sbst. verloren 0.0623 g.

$C_9H_8N_2O_4 + H_2O$. Ber. H_2O 9.27. Gef. H_2O 9.37.

Bei dem Trocknen verwandeln sich die glänzenden Blättchen in ein weisses, glanzloses Pulver.

Da Pinner bei dem von ihm dargestellten α -Phenylhydantoïn einen Krystallwassergehalt nicht angiebt, so wurde nach seinem Verfahren die Darstellung des Körpers wiederholt. Aus Wasser krystallisirt, enthielten die Blättchen wiederum ein Molekül desselben, das sie beim Trocknen bei 110° unter Zerfall in Pulver verloren.

0.9874 g Sbst. verloren 0.0919 g.

Ber. H_2O 9.27. Gef. H_2O 9.30.

Auch in allen übrigen Eigenschaften verhielten sich die Substanzen genau gleich.

Verwandlung des Phenylurethan-acetonitrils in Phenylurethan-essigsäureester.

50 g Nitril werden in 500 ccm absolutem Alkohol gelöst, die Lösung bis zum Siedepunkt des Alkohols erhitzt und dann nach Entfernung der Flamme ein kräftiger Strom gut getrocknetes Salzsäuregas durchgeleitet. Zunächst wird die Salzsäure absorbiert, und ein in die Flüssigkeit ragendes Thermometer zeigt dauernd etwa 70°. Nach ungefähr 20 Minuten aber beginnt eine heftigere Reaction. Das Thermometer steigt auf 78° und die Flüssigkeit geräth ins Sieden; alsbald beginnt die Abscheidung von Salmiak. Dieselbe ist nach 20 Minuten beendet, und die Temperatur fällt langsam. Wenn das Thermometer 70° zeigt, wird unterbrochen, weiteres Einleiten von Salzsäure ist schädlich.

Nun fügt man 1200 ccm kaltes Wasser zu, wobei zunächst der Salmiak in Lösung geht und dann der Ester sich als ölige Masse abscheidet. Die Flüssigkeit übersättigt man schwach mit Ammoniak und stellt sie in Eiswasser. Beim Reiben mit dem Glasstabe wird der Ester allmählich fest und krystallinisch. Die Abscheidung ist nach dem Stehen über Nacht bei 0° beendet und ergiebt 55 g Rohproduct. Dasselbe enthält noch geringe Mengen Salmiak und nebenher entstandenes Amid. Zur Entfernung dieser Nebenproducte wird die Masse durch etwa 1 L siedendes Ligroin erschöpft und der Ester in ziemlich reiner Form durch Einengen des Ligroins und Krystallisirenlassen gewonnen. Die Ausbeute beträgt 43 g oder 70 pCt. der Theorie. Den Rest kann man der wässrig-alkoholischen Mutterlauge durch Ausäthern grösstentheils entziehen.

Zur Analyse wurde 1 g Ester zweimal durch Lösen in 2 ccm absolutem Alkohol, Behandeln mit Thierkohle und Versetzen mit heissem Wasser bis zur Trübung (etwa 10 ccm) umkrystallisirt; man erhält ihn so in glänzenden Nadelchen, die bei 55° schmelzen und die von Kossel angegebenen Eigenschaften besitzen.

$C_{13}H_{17}NO_4$. Ber. C 62.15, H 6.78.

Gef. » 61.89, » 6.94.

Verseifung des Esters. Urethanophenylessigsäure.

Da von Kossel die Verseifungsmethode nur kurz angedeutet ist, will ich hier die ausführliche Vorschrift mittheilen, zumal dieselbe eine quantitative Ausbeute ergiebt.

10 g Ester erhitzt man mit 45 ccm Normalkalilauge auf dem Wasserbade unter fortwährendem Schütteln, bis klare Lösung eingetreten ist und die Flüssigkeit sich beim Abkühlen nicht mehr trübt. Dann wird die Säure durch Zusatz von 45 ccm Normalsalzsäure ausgefällt. Sie kommt zunächst als Oel heraus, das aber beim Abkühlen auf 0° und Verreiben mit dem Glasstabe nach einiger Zeit

krystallinisch erstarrt, während die Mutterlauge noch längere Zeit feine Nadelchen ausscheidet. Nach dem Stehen über Nacht bei niedriger Temperatur wird filtrirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute ist fast quantitativ, nämlich 8.5 g.

Das so erhaltene Product ist schon ziemlich rein und lässt sich aus Wasser, wie auch aus der von Kossel angegebenen Mischung von Aether und Ligroin, umkrystallisiren.

$C_{11}H_{13}NO_4$. Ber. C 59.19, H 5.83, N 6.27.

Gef. » 58.93, » 6.03, » 6.28.

Auf die Differenz in den Schmelzpunktangaben zwischen Kossel und mir und ihre vermuthliche Erklärung ist oben schon hingewiesen. Ich habe den Schmelzpunkt wiederholt bei $118-120^\circ$ (corr. $119-121^\circ$) festgestellt, die Substanz sintert von 115° an.

Urethanophenylacetoxamidin,

$C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CO_2 C_2H_5) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$.

20 g Urethanophenylacetonitril werden in 200 ccm absolutem Alkohol gelöst, dazu eine concentrirte, wässrige Lösung von 8.5 g salzsaurem Hydroxylamin ($1\frac{1}{4}$ Mol.) und dann eine Auflösung von 2 g Natrium in absolutem Alkohol gefügt. Ohne vom Kochsalz abzufiltriren, kocht man 2 Stunden lang am Rückflusskühler, dampft die heiss filtrirte Flüssigkeit bis auf etwa 50 ccm ein und setzt 20 ccm heisses Wasser zu. Beim Erkalten scheidet sich das Reactionsproduct in glänzenden Nadelchen ab, die zuletzt einen dicken Brei bilden. Man lässt über Nacht stehen, saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet bei 100° .

Die Ausbeute an schon fast reinem Product beträgt 18 g oder fast 80 pCt. der Theorie. Zur Analyse wurde es noch zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es bildete kleine, schiefe Prismen, die lufttrocken bei 110° nicht mehr an Gewicht verloren.

0.1447 g Sbst.: 0.2956 g CO_2 , 0.0839 g H_2O . — 0.1539 g Sbst.: 24.2 ccm N (22° , 755 mm).

$C_{11}H_{15}N_3O_3$. Ber. C 55.70, H 6.32, N 17.72.

Gef. » 55.71, » 6.44, » 17.70.

Die Verbindung sintert bei 133° und schmilzt bei 135° (corr. 137°). Sie löst sich leicht in warmem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und heissem Wasser, kochendem Aether und Benzol. Zum Umkrystallisiren eignet sich Wasser am besten.

Sie bildet mit Säuren beständige Salze und löst sich in der für 1 Molekül berechneten Menge Normalsalzsäure. Das Hydrochlorat erhält man krystallisirt, wenn man 2 g Base in 2 ccm 20-procentiger Salzsäure bei schwacher Wärme löst und dann mit Eis kühlt. Es scheidet

sich langsam als dicker, aus Nadelchen bestehender Brei ab und lässt sich aus Alkohol oder sehr wenig Wasser umkrystallisiren. Etwas schwerer löst sich in Wasser das Hydrobromat, das beim Auflösen der Base in der berechneten Menge warmer 50-procentiger Bromwasserstoffsäure nach dem Erkalten der Lösung in Krystallwarzen, die aus Prismen bestehen, auskrystallisirt.

0.2505 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.1447 g Ag Br.

$C_{11}H_{15}N_3O_3 \cdot HBr$. Ber. Br 25.15. Gef. Br 24.58.

Gold- und Platinchloriddoppelsalz der Base sind wenig charakteristisch; leicht löslich ist das Oxalat, schwerer löslich das Pikrat, das nur schwer krystallinisch zu erhalten ist.

Erwärmt man das Oxamidin mit verdünnter Salpetersäure, so tritt Zersetzung unter Entwicklung brauner Dämpfe ein.

Mit Fehling'scher Lösung giebt die heisse, wässrige Lösung der Base eine schwärzlich-braune Flüssigkeit. Reduction erfolgt auch beim Kochen nicht.

In kalter, verdünnter Kali- und Natron-Lauge löst sie sich nicht. Beim Erwärmen tritt unter intensiver Gelbfärbung Lösung ein, aus der aber das unveränderte Product sich nicht wieder abscheiden lässt. Dass dabei Zersetzung unter Hydroxylaminabspaltung stattgefunden hat, zeigt die nunmehr auftretende starke Reduction Fehling'scher Lösung, die man in der Wärme oder Kälte zufügt. In kochendem Ammoniak dagegen löst sich die Base ohne Zersetzung und scheidet sich aus der ammoniakalischen Flüssigkeit unverändert aus. Das in schönen Prismen auskrystallisirte Product zeigt den Schmp. 135° (corr. 137°), und, im Vacuum über Natronkalk getrocknet, die Zusammensetzung des Oxamidins.

0.1523 g Sbst.: 23.8 ccm N (21°, 763 mm).

$C_{11}H_{15}N_3O_3$. Ber. N 17.72. Gef. N 17.86.

Salzbildung hat also auch hier nicht stattgefunden.

Beim einstündigen Erwärmen der Base mit 20-procentiger Salzsäure auf 100°, ebenso beim Kochen am Rückflusskühler wird kein Hydroxylamin abgespalten. 1 g Oxamidin wurde mit 5 ccm 20-procentiger Salzsäure 1 Std. lang im Wasserbade erhitzt. Eine Probe der Flüssigkeit, in der Kälte mit Natronlauge versetzt, reducirte Fehling'sche Lösung nicht. Beim Neutralisiren mit Ammoniak schied sich bald ein krystallinisches Product aus, das, aus Wasser umkrystallisirt, den Schmp. 135° (corr. 137°), die Krystallform und die Zusammensetzung des unveränderten Körpers zeigte, Die Menge des Rohproductes betrug 0.8 g.

0.1817 g Sbst.: 0.8716 g CO_2 , 0.1069 g H_2O .

$C_{11}H_{15}N_3O_3$. Ber. C 55.70, H 6.32.

Gef. » 55.77, » 6.53.

¹⁾ Ohne dabei sein Aussehen zu ändern.

Von 0.7 g Oxamidin wurden nach einstündigem Kochen mit 3.5 ccm 20-procentiger Salzsäure 0.5 g unverändertes Product isolirt. Auch hierbei war Hydroxylamin nicht abgespalten.

In Eisessig gelöst, entfärbt der Körper zugetropftes Brom. Versuche, die Substanz mit oder ohne Zusatz von Alkali zu alkyliren, waren ergebnisslos.

Acetylirung des Urethanophenylacetoxamidins.

Beim Uebergiessen von 2 g Oxamidin mit 2 ccm Essigsäureanhydrid tritt ziemlich starke Erwärmung auf. Zur Vervollständigung der Reaction erhitzt man vorsichtig über freier Flamme bis zur Lösung. Beim Erkalten scheidet sich das Acetylproduct als Krystallpulver ab. Zur Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids setzt man Alkohol zu und dampft auf dem Wasserbade ab. Der Rückstand wird mit Wasser verrieben, filtrirt und bei 100° getrocknet. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Zur Analyse wurde der Acetylkörper zweimal aus Alkohol umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1423 g Sbst.: 0.2910 g CO₂, 0.0804 g H₂O. — 0.1603 g Sbst.: 20.4 ccm N (18°, 767 mm).

C₁₃H₁₇N₃O₄. Ber. C 55.91, H 6.09, N 14.84.

Gef. » 55.77, « 6.27, « 15.05.

Der Schmelzpunkt liegt bei 162° (corr. 165°). Der Körper ist unlöslich in heissem Wasser und Petroläther, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol.

Von kalten Alkalien und Säuren wird er nicht aufgenommen, beim Kochen damit wird er zerstört.

Verbindung des Urethanophenylacetoxamidins mit Cyansäure.

Man löst 5 g Oxamidin in 50 ccm Alkohol, fügt 21.7 ccm Normalsalzsäure und in der Kälte eine Lösung von 1.75 g Kaliumcyanat in 12 ccm Wasser zu. Nach einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdampft, bis sich neben der Salzlauge ein dicker Syrup abgeschieden hat. Nach dem Abgiessen der Lauge und Verreiben des Syrups mit Alkohol erstarrt derselbe krystallinisch. Da dem Rohproduct noch wenig unverändertes Oxamidin beigemischt ist, wird es zunächst aus heissem Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure (bei der ausgeführten Darstellung auf 5 g 2 ccm Normalsalzsäure, welche 10 pCt. der unveränderten stärkeren Base in Lösung zu halten vermag) umkrystallisirt.

Zur Analyse wurde dann noch einmal aus Wasser umgelöst und das Product im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1847 g Sbst.: 0.3463 g CO₂, 0.099 g H₂O. — 0.1639 g Sbst.: 28.2 ccm N (19°, 768 mm).

C₁₂H₁₆N₄O₄. Ber. C 51.43, H 5.71, N 20.00.

Gef. » 51.13, » 5.95, » 19.93.

Die Verbindung schmilzt unter geringer Gasentwicklung bei 160° (corr. 163°). Sie besitzt schwach basische Eigenschaften und löst sich dementsprechend bei schwacher Wärme in verdünnten Mineralsäuren. Aus der nicht zu verdünnten Lösung in Salpetersäure von 25 pCt. scheidet sich beim längeren Stehen ein Nitrat in ziemlich grossen, etwas schiefen Cuben aus; das Hydrochlorat und das Sulfat bilden Nadelchen. In Alkalien ist der Körper nicht löslich. Aus der heissen ammoniakalischen Lösung scheidet er sich unverändert ab, von Kali- und Natron-Lauge wird er in der Wärme unter Gelbfärbung zerstört.

Verbindung des Urethanophenylloxamidins mit Phenylcyanat.

5 g Oxamidin werden in 200 ccm siedendem Xylol gelöst, 3 g Phenylcyanat zugefügt und 1/2 Std. am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Reactionsproduct in hübschen Nadelchen ab, die wahrscheinlich Krystallxylol enthalten, denn beim Trocknen bei 100° verwittern sie unter Zurücklassung eines weissen Pulvers, welches Nadelchen nicht mehr erkennen lässt. Die Ausbeute beträgt 7 g oder 90 pCt. der theoretischen. Zur Analyse wurde der Körper noch zweimal aus Xylol umgelöst und bei 100° getrocknet.

0.1645 g Sbst.: 0.3663 g CO₂, 0.0865 g H₂O. — 0.1571 g Sbst.: 21.2 ccm N (18.5°, 768 mm).

C₁₈H₂₀O₄N₄. Ber. C 60.67, H 5.61, N 15.73.

Gef. » 60.73, » 5.84, » 15.72.

Die Verbindung schmilzt bei 183° unter Gelbfärbung und geringer Gasentwicklung. Sie löst sich ziemlich leicht in heissem Alkohol und krystallisirt daraus in hübschen Nadelchen oder Prismen. Auch aus Essigester lässt sie sich krystallisirt erhalten. Dagegen ist sie fast unlöslich in siedendem Wasser, Aether, Benzol, Petroläther und Chloroform, ziemlich schwer löslich in heissem Xylol. Sie besitzt nicht mehr basischen Charakter und ist in Säuren und Alkalien nicht ohne Veränderung löslich.