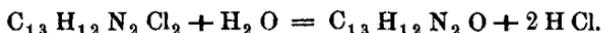


Anilins offenbar auch hier auf blosser Einwirkung der Wärme auf die geschwefelten Harnstoffe.

Zur Erklärung der Bildung der Harnstoffe aber scheint es nöthig zu sein, in der Schmelze die gechlorten Harnstoffe:



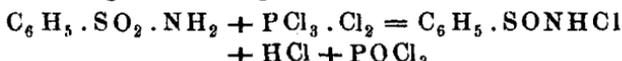
anzunehmen, weil die Substanzen, welche zusammengeschmolzen werden, keinen Sauerstoff enthalten und also auch keine Harnstoffe bilden können. Diese würden dann erst bei der nachfolgenden Behandlung der Schmelze mit Lösungsmitteln entstehen, wobei Wasser auf die gechlorten Harnstoffe, wie folgt, einwirkt.



Die Isolirung der in den Schmelzen vorausgesetzten gechlorten Harnstoffe ist mir bis jetzt noch nicht geglückt.

172. H. Wichelhaus: Ueber ein neues Phosphamid.

Auf Grund der Untersuchungen von Fittig und von Gerhardt über die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Benzolsulfamid nimmt man — wenn auch nicht ohne Bedenken*) — an, dass das Product dieser Reaction „Benzolsulfamidchlorür“ sei, welches nach folgender Gleichung entstanden gedacht wird:



Ein solcher Verlauf kann aber nur für hydroxyhaltige Körper angenommen werden; es schien mir daher nöthig, die bezüglichen Versuche aufzunehmen, um über die Wirkungsweise des Phosphorsuperchlorids auch in diesem Falle keinen Zweifel zu lassen.

Gerhardt giebt an**), dass er das Product der Einwirkung der erwähnten Körper auf 150° erhitzt habe, um das gebildete Phosphorochlorid zu entfernen. Man findet aber, wenn ein Apparat zur Condensation dieser Flüssigkeit vorgelegt wird, dass noch höher (bis etwa 180°) erhitzt werden kann, ohne dass auch nur ein Tropfen destillirte. Es ergiebt sich ferner bei näherer Untersuchung, dass eine durch Aether ausziehbare Kohlenstoffverbindung Phosphor enthält: der Verlauf der Reaction ist also offenbar ein ganz anderer.

Um die entstandene Phosphorverbindung rein zu erhalten, verfährt man am Besten in folgender Weise: das Rohproduct der Einwirkung

*) S. Kekulé, Lehrb. d. org. Chemie. Bd. III. S. 200.

**) Ann. Chem. u. Pharm. CVIII., 220.

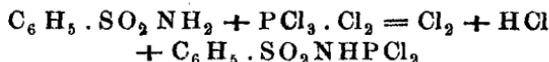
wird, so lange es noch warm ist, auf eine poröse Platte gegossen und so unter einer Glocke neben Schwefelsäure einige Zeit stehen gelassen. Dasselbe wird nach dem ersten Erstarren wieder halbflüssig und giebt allmählich eine ölige Beimengung an die Platte ab, die sich sonst sehr schwer entfernen lässt. Die nach einigen Tagen zurückgebliebene bröcklige Masse wird in reinem, trocknen Aether gelöst und scheidet sich daraus in grossen, wohlausgebildeten, glänzenden Krystallen ab, die sogleich eingeschmolzen werden müssen, wenn sie sich nicht verändern sollen. Dieselben schmelzen bei 130—131° und gaben bei der Analyse folgende Resultate:

- 1) 0,3409 Grms. gaben 0,3474 Kohlensäure und 0,0853 Wasser, entsprechend 0,0947 C und 0,00946 H;
- 2) 0,3551 Grms. gaben 0,3319 BaSO₄, entsprechend 0,045 Grms. S;
- 3) 0,3665 Grms. lieferten Platinsalmiak, der beim Glühen 0,1399 Grms. Platin hinterliess, entsprechend 0,0192 Grms. N;
- 4) 0,3617 Grms. lieferten 0,3972 Grms. AgCl und 0,1437 Grms. P₂O₅ Mg, entsprechend 0,0982 Grms. Cl und 0,0432 Grms. P.

Daraus ergeben sich Zahlen, die zu der Formel C₆H₅.SO₂NHPCl₂ führen:

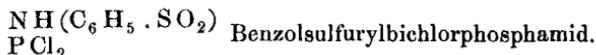
	berechnet:	gefunden:
C ₆ = 72	27,91 $\frac{2}{3}$	27,79
H ₆ = 6	2,32	2,78
S = 32	12,41	12,68
O ₂ = 32	12,41	—
N = 14	5,42	5,26
P = 31	12,01	11,95
Cl ₂ = 71	27,52	27,16
258	100,00	

Hiernach ist der Verlauf der Reaction durch folgende Gleichung anzudeuten:



Dass dabei Chlor entweicht, wurde besonders nachgewiesen; doch scheint ein Theil desselben zur Wirkung zu kommen und die öligen Nebenproducte zu erzeugen, die oben erwähnt wurden. Jedenfalls zeigt dieser Fall, dass Phosphorsuperchlorid unter Umständen auch wie blosses Phosphorchlorid wirken kann. Andererseits reagirt dasselbe, wie ich früher hervorhob, auf gewisse Körper wie freies Chlor; man kann also ganz allgemein sagen, dass die Bestandtheile des Doppelmolecöls PCl₃.Cl₂ entweder getrennt reagiren, oder gemeinsam, d. h. unmittelbar nach einander: in dem letzteren Falle erscheint die Reaction einheitlich; sie ist es nie.

Der aus dem Benzolsulfamid entstehende Körper ist, wie mir scheint, als ein Phosphamid aufzufassen:



Das demselben zu Grunde liegende Bichlorphosphamid: $\text{Cl}_2\text{P} - \text{NH}_2$ könnte in analoger Weise bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Ammoniak entstehen. In der That lassen sich die Resultate der Analysen des sogenannten Chlorphosphorstickstoffs zum Theil sehr wohl mit dieser Auffassung in Einklang bringen. Laurent hat bekanntlich die Formel PNCl_2 für diesen Körper berechnet; der Procentgehalt an Wasserstoff, der sich für $\text{P Cl}_2 \text{NH}_2$ berechnet, ist so gering, dass es gerathen erscheint, die betreffenden Versuche mit Rücksicht hierauf zu wiederholen.

Das Benzolsulfurylbichlorphosphamid verwandelt sich schon an feuchter Luft und noch leichter durch Einwirkung von Wasser oder Alkohol wieder in Benzolsulfamid. Dasselbe ist der Fall bei Einwirkung von Ammoniak. Da nach Gerhardt durch letzteres Reagens aus dem vermeintlichen Benzolsulfamidchlorür ein neues Amid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2\text{NHNH}_2$ entstehen soll, so wurden diese Versuche mit besonderer Sorgfalt ausgeführt; nicht nur mit dem in oben beschriebener Weise gereinigten Körper, sondern auch mit dem Rohproduct der Einwirkung des Phosphorsuperchlorids: dieselben haben aber nur dazu geführt, die Angaben von Fittig zu bestätigen, nach welchen stets wieder Benzolsulfamid entsteht. Darnach kann dem Gerhardt'schen Amid ebenso wenig eine wirkliche Existenz zuerkannt werden, als dem „Benzolsulfamidchlorür.“

Correspondenzen.

173. L. Schäd, aus Warrington am 6. October 1869.

(Englische Patente.)

No. 3665. C. D. Abel, Chancery Lane, London.

„Gusseisen.“ Datirt 23. November 1868.

Dieser Process besteht im Zusammenmischen von geschmolzenem Gusseisen mit Eisenoxyd. Der Erfinder bringt zuerst auf den Boden einer aus zwei Stücken bestehenden, mit Bändern zusammengehaltenen Form eine kleine Menge Eisenerz und giesst darauf gleichzeitig geschmolzenes Gusseisen und fein gepulvertes Eisenerz. Das Eingiessen beider geschieht so stetig wie möglich, und innige Mischung wird durch fortwährendes Umrühren mit einem Stück Holz bewerkstelligt.