

studiren war seit längerer Zeit meine Aufgabe, und obgleich weit entfernt, dieselbe gelöst zu haben, erlaube ich mir doch schon jetzt der Gesellschaft die seither gefundenen Resultate vorzulegen.

Leitet man schweflige Säure in mit Salpetersäure geschwängerte Schwefelsäure, welche das spec. Gewicht von 58—60° Baumé besitzt, so wird die Salpetersäure in Verbindungen reducirt, die mit der vorhandenen concentrirten Schwefelsäure die sogenannten Bleikammerkrystalle bilden, ohne dass dabei merkbare Mengen von Stickstoffoxydul gebildet würden.

Ganz anders verhält sich dagegen die Sache, wenn anstatt der 60° B. Schwefelsäure eine mit Salpetersäure geschwängerte verdünnte Schwefelsäure angewandt wird, die z. B. 50° B. hat. In diesem Falle wirkt die schweflige Säure früher eingreifend auf die Salpetersäure ein, es bildet sich eine nicht unbedeutende Menge Stickstoff oder, was für den Schwefelsäure-Fabrikanten ungefähr von derselben Bedeutung ist, Stickstoffoxydul. Die Erklärung scheint einfach darin zu suchen zu sein, dass im letzteren Falle keine concentrirte Schwefelsäure vorhanden ist, mit welcher sich die höheren Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs zu Bleikammerkrystallen vereinigen könnten.

Nach Feststellung dieser Thatsachen suchte ich bei der Schwefelsäure-Fabrikation auf folgende Weise davon Nutzen zu ziehen:

Ich verringerte in der ersten Kammer (sogen. Tambour) den Dampfstrahl in der Weise, dass nur 60° B. Schwefelsäure producirt wurde, und fand sofort die Laboratoriums-Versuche in der Art bestätigt, dass eine viel geringere Quantität Salpetersäure für dieselbe Menge Schwefelsäure nöthig war. Beobachtet man ausserdem noch die Vorsichtsmassregel, dass man, wenn durch ein Versehen das spec. Gewicht der Kammersäure gefallen ist, man dasselbe durch Zusatz von 66° Schwefelsäure wieder auf 60° B. erhöht, so lässt sich dadurch ein geringerer Verbrauch von 1 Pfd. Salpetersäure für 100 Pfd. Schwefel erzielen.

4. Ferd. Tiemann: Neue Guanidin - Abkömmlinge.

(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium XL)*.)

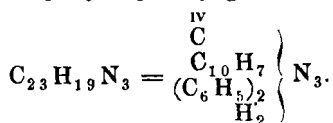
(Vorgetragen vom Verf.)

Nach einer von Hrn. Prof. Hofmann vor einiger Zeit mitgetheilten Reaction**) habe ich versucht, einige weitere Abkömmlinge des Guanidins durch Entschwefeln von substituirten Sulfoharnstoffen in Gegenwart von Aminbasen darzustellen und erlaube mir der Gesellschaft folgende Resultate mitzutheilen.

*) I—X in Jahrg. 1868, XI—XXXIX in Jahrg. 1869 der Berichte.

**) Hofmann, Berichte 1869. 455.

Naphtyldiphenylguanidin.

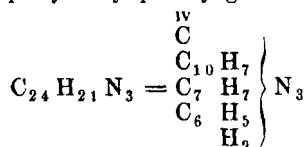


Erhitzt man gleiche Moleküle von Diphenylsulforcarbamid und Naphtylamin zusammen in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Bleioxyd, so gelingt es, den Schwefel nach einiger Zeit vollständig als Schwefelblei zu fällen. Nachdem man filtrirt und aus dem Filtrat den Alkohol verjagt hat, bleibt ein harzartiger Rückstand, welcher sich vollständig in verdünnter Salzsäure löst. Concentrirte Salzsäure fällt aus dieser Lösung das salzsaure Salz des Naphtyldiphenylguanidins. Die freie Base konnte durch langsames Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung nur in krystallinischen Krusten erhalten werden; sie schmolz in diesem Zustande bei 155°.

Das chlorwasserstoffsäure Salz scheidet sich aus seiner Lösung in heisser Salzsäure in undeutlichen Krystallen ab, es giebt mit Platinchlorid ein krystallinisches Doppelchlorid. Das Nitrat der Base ist schwerlöslich und ebenfalls krystallinisch.

Die Verbindung wurde durch die Analyse des salzsauren Salzes und des Platindoppelsalzes als solche charakterisirt.

Naphtyltolylphenylguanidin:



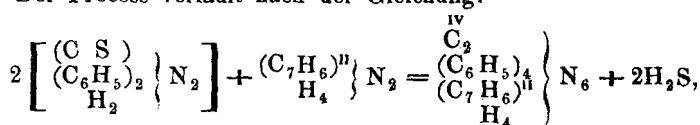
Das durch Zusammenbringen von Phenylsenföl mit Toluidin erhaltene Phenyltolylsulforcarbamid lässt sich in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Naphtylamin durch Bleioxyd leicht entschwefeln. Destillirt man von dem Product der Entschwefelung nach der Filtration den Alkohol ab, so bleibt ein harzartiger, in der Kälte spröder Rückstand, welcher sich bei genügender Zerkleinerung vollständig in heisser, etwas verdünnter Salzsäure löst. Beim Erkalten krystallisirt das chlorwasserstoffsäure Salz der obigen Base aus. Die freie Base habe ich bis jetzt nur als helles, sprödes Harz erhalten, welches schon unter 60° schmilzt. Das salpetersäure Salz ist krystallinisch und schwerlöslich. Das salzsaure Salz bildet mit Platinchlorid ein krystallinisches, schwerlösliches Doppelchlorid.

Die Analysen des chlorwasserstoffsäuren und des Platindoppelsalzes stellten die obige Verbindung als chemisches Individuum fest.

Die neue Reaction habe ich ferner auf die Diamine und speciell

auf Toluylendiamin ausgedehnt und gefunden, dass sich dabei ein verdoppeltes, durch die Toluylen-Gruppe zusammengehaltenes Guanidin bildet.

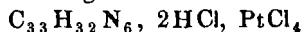
Der Process verläuft nach der Gleichung:



wonach die Verbindung ein Dicarbotetraphenyltoluylhexamin oder ein Tetraphenyltoluylendiguanidin genannt werden muss. Die Art ihrer Darstellung ist dieselbe wie die der vorherbeschriebenen Verbindungen, nur lässt man in diesem Falle 2 Mol. Diphenylsulfoharnstoff auf 1 Mol. Toluylendiamin wirken. Der Umstand, dass das chlorwasserstoffsaurer Salz krystallinisch und in concentrirter Salzsäure schwerlöslich ist, dient auch hier dazu, die Verbindung rein zu gewinnen.

Die freie Base wird aus den Lösungen ihrer Salze durch Ammoniak und Alkalihydrat als weisser, voluminöser Niederschlag gefällt, welcher beim Erwärmen zu einem hellen, in der Kälte spröden, bei 76° schmelzenden Harze zusammengeht. Die Base ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich, konnte aber aus keinem dieser Lösungsmittel krystallisirt erhalten werden. Das Nitrat derselben zeichnet sich durch besondere Schwerlöslichkeit aus. Das salzsaure Salz bildet mit Platin- und Goldchlorid charakteristische Doppelsalze.

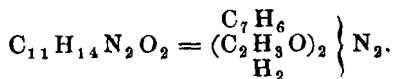
Zur Feststellung der Formel wurde das Platindoppelsalz analysirt, welches die Zusammensetzung



besitzt.

Ausser den Guanidin-Abkömmlingen sind von mir noch einige andere Derivate des Toluylendiamins untersucht worden, über die ich schon, jetzt das Folgende mittheile:

Diacettoluylendiamin



Durch mehrstündiges Erhitzen von Toluylendiamin mit Eisessig (1 : 2 Moleküle) mit aufsteigendem Kühler erhält man eine Verbindung, welche in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich ist und aus ersterem Lösungsmittel beim Erkalten in glänzenden, bei 221° schmelzenden, langen, weissen Nadeln krystallisirt. Die davon gemachte Kohlen- und Wasserstoffbestimmung charakterisirt sie als Diacettoluylendiamin; sie ist daher mit der von R. Koch*) vor einigen

*) Koch, Compt. rend. 68. 1568.

Monaten durch Erhitzen von Toluylendiamin mit Essigsäureanhydrid erhaltenen Verbindung identisch.

Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure in der Kälte erhält man aus diesem Körper leicht das Nitrodiacettoluylendiamin, welches auch beim Kochen schwerlöslich in Wasser, Alkohol und Aether ist und daraus in feinen, mikroskopischen Nadeln krystallisirt.

Die Verbindung schmilzt bei 240° noch nicht; kochende Natronlauge verwandelt sie in einen in Alkohol leicht löslichen Körper, welcher entweder das Nitromonacettoluylendiamin oder das Nitrotoluylendiamin ist.

Ueber diese Verbindung werde ich der Gesellschaft weitere Mittheilung machen.

5. Christian Hansen: über Aethylverbindungen des Thallium.

(Vorläufige Mittheilung, eingegangen Ende Decbr. 1869, vorgelesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Eine Reihe von Versuchen, diese Körper nach Analogie der Darstellung der bekannten Aethylverbindungen anderer Metalle zu erhalten ergaben sämmtlich ein negatives Resultat. Ich versuchte die Aethylverbindungen des Thallium zu erhalten:

1. Durch Einwirken von Zinkaethyl auf Thalliumchlorür.
2. Durch Einwirken von Jodaethyl auf metallisches Thallium.
3. Durch Einwirken von Zinkaethyl auf metallisches Thallium.
4. Durch Einwirken von Jodaethyl auf eine Legirung von Thallium und Natrium im Verhältniss von 6 Th. auf 1 Th.

Der Umstand, dass Thalliumchlorür auf Zinkaethyl nicht einwirkt, schien mir in der Unlöslichkeit dieser Verbindung in der Flüssigkeit zu liegen. Ich versuchte die von Nicklès beschriebene *) Verbindung von Thalliumtrichlorid mit Aether anzuwenden. Diese Verbindung, nach Nicklès von der Formel $TlCl^3, 2C^4H^5O HCl + 2HO^{**}$, erhält man, indem man trocknes Chlorgas in wasserfreien Aether leitet, in welchem Thalliumchlorür suspendirt ist. Das Thalliumchlorür löst sich und es bildet sich eine an der Luft rauchende, gelbe, bei längerem Stehen braun werdende Flüssigkeit. Aus dem Verhalten dieser Lösung glaube ich annehmen zu dürfen, dass sie Thalliumtrichlorid in Lösung enthält, zugleich sind darin aber stets reichliche Mengen organischer, chlorhaltiger Körper, ohne Zweifel Produkte der Einwirkung von Chlor auf den Aether.

Zinkaethyl wirkt auf diese Lösung sehr heftig und unter starker Erhitzung ein. Ich versetzte dieselbe, bei beständiger Abkühlung, mit einer ätherischen Lösung von Zinkaethyl, bis keine Einwirkung mehr

*) Compt. rend. LVIII. 537.

***) C = 6.