

Wegen der zu erwartenden völligen Analogie desselben mit dem Thiovaleraldin habe ich mich mit dem qualitativen Nachweis seines Auftretens begnügt.

121. W. Proyer: Quantitative Spectralanalyse.

(Eingegangen am 2. Mai.)

In der Sitzung vom 27. März d. J. hat Hr. R. Vierordt der Gesellschaft eine Mittheilung „Ueber die Anwendung des Spectral-Apparates zur quantitativen Bestimmung von Farbstoffen“ vorge-
tragen, welche den Schein erwecken könnte, als sei diese Anwendung des Spectroskops neu. Hr. Vierordt schreibt: Die nächste Aufgabe bei der quantitativen Bestimmung farbiger Körper auf spectralanalytischem Wege — eine Aufgabe, die man sich bisher in den chemischen Laboratorien bekanntlich noch nicht gestellt habe — bestehe darin, in irgend welcher Region des Spectrums die Absorption des Lichtes durch den diaphanen Körper zu messen. Schon im Jahre 1866 habe ich mir die Aufgabe in meinem damaligen physiologisch-chemischen Laboratorium in Bonn gestellt und gelöst. Die Methode nebst Versuchen ist veröffentlicht in den Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 140. S. 187—200. 1866. Sie hat sich inzwischen in mehreren Laboratorien als brauchbar bewährt. Sie beruht auf der Messung des absorbirten Lichtantheils eines beliebig gewählten Spectralabschnittes durch Verdünnung der Farbstofflösung mit Wasser, während Hr. Vierordt die Lichtabsorption durch Bestimmung der Intensitätsverminderung des Lichtes in einem beliebig gewählten Spectralbezirk misst. Das Princip der Methode, aus dem Grade der Verdunkelung eines Spectralabschnittes durch einen transparenten Farbstoff die Menge dieses letzteren zu bestimmen, ist demnach schon vor fünf Jahren mit dem besten Erfolge verwerthet worden.

122. Sima M. Losanitsch aus Belgrad: Notiz über das vierfach nitrirte Diphenyl.

(Aus dem Berl. Univ.-Lab. LXXVIII; vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

Die verhältnissmässig kleine Anzahl hochamidirter Kohlenwasserstoffe, welche bisher bekannt geworden ist, hat Veranlassung zu einigen Versuchen gegeben, über welche, obwohl sie den gewünschten Erfolg nicht hatten, mir einige Bemerkungen gestattet seien.

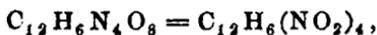
Unter den Körpern, welche in dem angedeuteten Sinne eine Ausbeute versprachen, mussten vor Allem die polyphenylirten Kohlen-

wasserstoffe in Betracht kommen. Ich habe als den am leichtesten zugänglichen das Diphenyl gewählt.

Bei der Darstellung des Diphenyls, sowie auch des bereits bekannten dinitrirten Derivates, welches sich, wie man weiss, bei der Amidirung in Benzidin verwaandelt, habe ich sämtliche Erscheinungen beobachtet, welche Hr. Fittig beschrieben hat*).

Löst man die schönen Nadeln des dinitrirten Diphenyls in der Kälte nochmals in rauchender Salpetersäure auf und versetzt die klare, rothbraungefärbte Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von Wasser, so fällt eine weissegelbe, völlig amorphe Masse nieder, welche in Wasser unlöslich ist. Dieser Körper bildet sich aus dem Diphenyl direct, wenn man den Kohlenwasserstoff in einem erheblichen Ueberschusse einer Mischung gleicher Volume rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure auflöst und die Flüssigkeit mit Wasser fällt. In Alkohol ist die Nitroverbindung etwas löslich, noch mehr in Aether, aber alle Versuche, sie aus diesen oder arderen Lösungsmitteln zu krystallisiren, sind vergeblich gewesen. Man erhält unter allen Umständen eine amorphe, zerreibliche Masse, welche bei 140° schmilzt.

Die Analyse, für welche die Substanz nicht weiter gereinigt werden konnte, charakterisirt das amorphe Product als vierfach nitrirtes Diphenyl:



wie sich aus folgender Zusammenstellung der gefundenen mit den berechneten Werthen ergibt:

| | Theoris. | | Versuch. | | |
|-----------------|------------|---------------|----------|-------|-------|
| | | | I. | II. | III. |
| C ₁₂ | 144 | 43,11 | 42,64 | 42,51 | — |
| H ₆ | 6 | 4,80 | 2,54 | 2,52 | — |
| N ₄ | 56 | 16,76 | — | — | 16,55 |
| O ₈ | 128 | 38,33 | — | — | |
| | <u>334</u> | <u>100,00</u> | | | |

Reductionsmittel — Schwefelammonium sowohl als Zinn und Salzsäure — greifen die vierfach nitrirte Verbindung mit Lebhaftigkeit an. die Flüssigkeit färbt sich tiefbraun, und Säuren eignen sich aus dem Reductionsproduct basische Körper an. Soweit meine Beobachtungen reichen, sind es zwei Verbindungen, welche sich auf diese Weise bilden, wahrscheinlich eine halb-nitrirte, halb-amidirte und eine vollständig amidirte.

Leider ist es mir nicht gelungen, die Verbindungen zu trennen; sie bieten in ihren Eigenschaften noch weniger Anhaltspunkte für die Reirdarstellung als die Nitroverbindung, aus welcher sie entstanden

*) Fittig, Ann. Chem. Pharm. CXXIV. 275.

sind. Ich unterlasse es, mehrfache Analysen, welche ich von der Substanz gemacht habe, anzuführen, da sie eine einfache Interpretation nicht gestatten.

123. **Andreas Arzruni aus Armenien: Beitrag zur Geschichte des geschwefelten Harnstoffs.**

(Aus dem Berl. Univ. Lab. LXXIX. vorgetr. v. Hrn. A. W. Hofmann.)

Seit die Chemiker in dem Carbanilid mit dem ersten substituirten Harnstoffe, in dem Sulfocarbanilid mit dem ersten geschwefelten Harnstoff bekannt geworden sind, hat die Gruppe der Harnstoffe auf allen Gebieten der organischen Chemie umfassende Vertretung gefunden. An den Phenylharnstoff schlossen sich die zahlreichen von den Cyansäureäthern sich ableitenden Harnstoffe der Methyl- und Aethylreihe an, denen sich die später entdeckten Säureradicale enthaltenden Harnstoffe anreichten. Von den mannichfachen aus den Senfölen hervorgegangenen geschwefelten Harnstoffen, welche Alkoholgruppen enthalten, hat die Gesellschaft in letzter Zeit zum öfteren Kenntniss genommen.

Geschwefelter Harnstoffe, in welche Säureradicale eingeführt sind, welche also neben dem Schwefel auch noch Sauerstoff enthalten, sind bis jetzt erst zwei bekannt geworden. Jedermann weiss, mit welcher Leichtigkeit die Senföle die Ammoniak fixiren, um geschwefelte Harnstoffe zu liefern. Durch Vereinigung des Phenylsenföls mit Amidobenzoessäure hat man einen Sulfoharnstoff dargestellt, welcher die Phenylgruppe und das Säureradical Oxybenzoyl enthält. Sulfoharnstoffe entstehen ferner durch die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf die Ammoniak; mit Schwefelkohlenstoff behandelt geht die Amidobenzoessäure in einen Sulfoharnstoff über, in welchem zwei Wasserstoffatome durch zwei Oxybenzylgruppen ersetzt sind.

Aehnliche Körper mussten sich auf dem Wege erhalten lassen, dessen man sich zur Darstellung des normalen Sulfoharnstoffs bedient, d. h. aus den sulfocyansauren Salzen der Säuregruppen enthaltenden Monamine.

Ich habe versucht, aus der Amidobenzoessäure auf diese Weise einen Sulfoharnstoff zu gewinnen.

Die Amidobenzoessäure zeigt bekanntlich stärkeren Säuren gegenüber entschieden basische Eigenschaften. Der Gedanke lag nahe, das Sulfocyanat der Amidobenzoessäure darzustellen und dasselbe durch Atomwanderung im Molecule sich in einen geschwefelten Harnstoff umbilden zu lassen. Da Hr. Menschutkin^{*)} aus dem Cyanat der Amidobenzoessäure bereits einen sauerstoffhaltigen Harnstoff gewonnen hat,

^{*)} Menschutkin, Zeitschr. f. Chem. 1868. 275.