

der Ueberführung des Cyanamids in Harnstoff, welche ich früher beschrieben habe; nur wird dabei im Dicyandiamid bloß eine der beiden darin enthaltenen Cyanamidgruppen in die Harnstoffgruppe verändert.

Nach vorläufigen Versuchen mit substituirten Guanidinen scheinen dieselben beim Erhitzen mit Harnstoff analoge Verbindungen zu liefern, wie das Guanidin selbst. Man wird danach durch Uebertragung dieser Reaction auf substituirte Guanidine und Harnstoffe eine Reihe neuer Verbindungen erhalten können, die sich sämmtlich als Dicyandiamidine werden betrachten lassen, d. h. als Körper, welche nach einer Seite als Guanidine, nach der anderen als Harnstoffe sich verhalten werden. Mit der Darstellung dieser Verbindungen, sowie der weiteren Untersuchung des Dicyandiamidins bin ich beschäftigt und hoffe, in Kurzem weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand machen zu können.

Carstanjen¹⁾ theilte im letzten Hefte des Journ. f. prakt. Chemie mit, dass Harnstoff und Sulfoharnstoff, auf 150—160° erhitzt, unter Ammoniak- und Schwefelwasserstoffentwicklung lebhaft auf einander einwirkten; da der leichte Uebergang des Sulfoharnstoffs in Guanidin bei höherer Temperatur bekannt ist, wird sich unter den Produkten dieser Reaction ohne Zweifel ebenfalls Dicyandiamidin nachweisen lassen.

134. H. Limpricht: Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.

(Eingegangen am 1. April.)

Ueber das Metatoluidin. Dieses Toluidin ist schon von Beilstein und Kuhlberg²⁾ entdeckt, aber nur unvollständig untersucht. F. Lorenz hat zur Vervollständigung unserer Kenntnisse über diese Verbindung die folgenden Versuche ausgeführt.

Die Darstellung des Metatoluidins geschah nach dem Verfahren Beilstein's und Kuhlberg's³⁾, und wurden dabei die Angaben dieser Chemiker überall bestätigt. Das Metatoluidin zeigt bei Behandlung mit den von Rosenstiehl⁴⁾ für die beiden anderen Toluidine angegebenen Reagentien ein Verhalten, welches gestattet, mittelst derselben alle drei Toluidine von einander zu unterscheiden:

1. Die in SH_2O_4 , H_2O gelöste Base giebt auf Zusatz von etwas Chromsäure, welche in Schwefelsäure von gleicher Concentration gelöst ist,

¹⁾ J. f. prakt. Chem. N. F. 9, 144.

²⁾ Annalen 156, 83.

³⁾ Annalen l. c und 155, 23.

⁴⁾ Ann. de Chim. et de Phys. (1872) 26, 232.

eine gelbbraune Färbung, beim Erwärmen klar bräunlich werdend. Auf Zusatz von wenig Wasser wird die Farbe grünlich gelb, von mehr Wasser tritt Entfärbung ein.

2. Auf Zusatz von Salpeters. zur Lösung der Base in Schwefels. von gleicher Concentration entsteht sofort röthliche Färbung, die rasch durch intensives Blutroth in missfarbenes Dunkelroth übergeht; auf Zusatz von Wasser tritt dann orange Färbung ein.

3. Wird zur Lösung der Base in gleichen Volumen Wasser und Aether eine klare Chlorkalklösung gefügt, so färbt sich die wässrige Schicht trübe bräunlich gelb, die ätherische nimmt einen röthlichen Schimmer an; letztere, abgossen und mit dem gleichen Vol. Wasser und einem Tropfen verd. Schwefelsäure geschüttelt, giebt eine schwach violette Färbung der unteren Schicht.

Von den Salzen des Metatoluidins sind untersucht:

Saures oxals. Salz, C_7H_9N , $C_2H_2O_4$. Seideglänzende, zu grossen Warzen vereinigte Nadeln, in Wasser, Weingeist und Aether schwer löslich.

$\frac{2}{3}$ -oxals. Salz, $(C_7H_9N)_3(C_2H_2O_4)_2$. Ueber einander geschobene rhombische Blättchen. Noch schwerer löslich, als das vorige Salz.

Neutrales oxals. Salz. Zarte rhombische Blättchen, äusserst leicht bei Behandlung mit Wasser, Weingeist und Aether zersetzt werdend.

Schwefels. Salz, $(C_7H_9N)_2SH_2O_4$. Schwach röthlich gefärbte, strahlig gruppirte, lange Nadeln, ziemlich in Wasser, weniger in Weingeist, nicht in Aether löslich.

Saures schwefels. Salz konnte nicht erhalten werden.

Salpeters. Salz, C_7H_9N , NH_3O_3 . Dicke rhombische Tafeln, leicht in Wasser und Weingeist, wenig in Aether löslich.

Salzs. Salz, C_7H_9N , HCl . Blassröthliche, dünne Blättchen und Schuppen, sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Metamidoorthosulfotoluols., C_6H_3 $\left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ SO_3H \\ NH_2 \end{array} \right.$ Sie ent-

steht zugleich mit einer Disulfos. beim Erhitzen des Metatoluidins mit rauchender Schwefels. und bildet weisse rhombische Tafeln, ohne Krystallwasser, die erst über 275^0 , ohne vorher zu schmelzen, sich zersetzen und in Wasser schwer, in Weingeist nicht löslich sind.

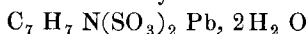
Das leicht lösliche Bariumsalz $(C_7H_8NSO_3)_2Ba$, $9H_2O$ krystallisirt in Tafeln und Prismen, das Bleisalz $(C_7H_8NSO_3)_2Pb$, $3\frac{1}{2}H_2O$ in gelblich grauen Warzen.

Auf Zusatz von überschüssigem Brom zur wässrigen Lösung der Säure tritt vollständige Zersetzung in Schwefels., Bromwasserstoff und Tribrommetatoluidin, $C_7H_6Br_3N$, ein. Dieses krystallisirt aus

Weingeist in röthlichen, bei 95° schmelzenden Nadeln, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in schneeweissen Nadeln, die bei 101° schmelzen.

Beim Einleiten von salpetriger Säure in verdünnten Weingeist, in welchem die fein zerriebene Metamidoorthosulfotoluols. vertheilt ist, bildet sich eine Diazoverbindung, die beim Erhitzen mit absolutem Alkohol Orthosulfotoluolsäure liefert: das Kaliumsalz krystallisirte in Warzen, gab mit Phosphorchlorid ein nicht krystallisirendes Chlorür und dieses mit Ammoniak ein Amid, welches den Schmelzp. 154° bis 155° besass. Hiermit ist der Beweis geliefert, dass die aus dem Metatoluidin und Schwefels. entstehende Säure die Sulfurylgruppe an der Orthostelle enthält.

Wird das beim Erhitzen des Metatoluidins mit rauchender Schwefels. entstehende Product mit Wasser vermischt, so scheidet sich die eben beschriebene Sulfosäure ab, während in dem Wasser die Disulfos. gelöst bleibt. Durch Neutralisation mit kohlen. Barium gewinnt man das saure Bariumsalz, $[C_7H_7N(SO_3)_2]_2Ba$, $12\frac{1}{2}H_2O$ (?), das in feinen, verfilzten Nadeln krystallisirt. Das Bleisalz

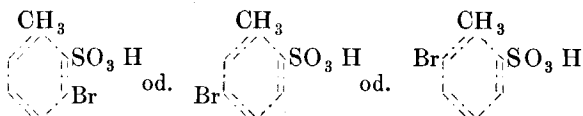


setzt sich in harten, gelblichweissen Krusten ab.

Die freie Disulfosäure krystallisirt und ist leicht löslich in Wasser, konnte aber nicht vollkommen rein erhalten werden, weil sie sich sehr leicht mit Wasser in die Monosulfos. und freie Schwefels. umsetzt.

Ueber die Metabromorthosulfotoluolsäure.

Die Sulfosäuren des Metabromtoluols sind schon von Wroblewsky¹⁾ durch Einwirkung der Schwefels. auf Metabromtoluol dargestellt. Es bildeten sich 3 Säuren, von welchen bei 2 — α - und β -Säure — die Stellung der Seitenketten 1, 2, 3 und 1, 3, 6 sein muss, weil aus ihnen beim Schmelzen mit Kalihydrat Salicyls. entsteht. Die 3te Säure (γ) gab bei diesem Versuch kein entscheidendes Resultat; das Sulfuryl kann daher in ihr an Stelle 4 oder 5 angenommen werden. Eine Metabromsulfos., welche die grösste Aehnlichkeit mit der β -Säure Wroblewsky's besitzt; stellte Weckwarth aus der Paramidoorthosulfotoluols. dar. Diese giebt mit Brom eine Bromamidosulfotoluols.²⁾, welche das Brom nur an den Stellen 3, 5 und 6 enthalten kann, weil die übrigen schon von Seitenketten besetzt sind. Nach Ersetzung des NH_2 durch H müssen also aus derselben die Säuren:



¹⁾ Ann. 168, 166.

²⁾ Vergl. Jenson, diese Ber. VII, 56.

entstehen, von welchen die erste und zweite Formel wegen der Uebereinstimmung mit der aus Metabromtoluol dargestellten Säure Wroblewsky's die grösste Wahrscheinlichkeit für sich haben; die Versuche sind jedoch nicht so weit ausgedehnt, dass zwischen diesen mit Sicherheit die Wahl getroffen werden könnte; die dritte Formel muss dagegen jedenfalls verworfen werden, weil in ihr das Brom die Orthostelle einnimmt.

Die Metabromparamidoorthosulfotoluolsäure wurde in verdünntem Weingeist suspendirt und durch Einleiten salpetriger Säure in die Diazoverbindung verwandelt, welche beim Kochen mit absolutem Alkohol die

Metabromorthosulfotoluolsäure lieferte. Nach Reinigung derselben durch Ueberführen in das Bleisalz und Zerlegung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff bleibt sie beim Abdampfen als gelblicher Syrup, der beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Kaliumsalz, $C_7 H_6 Br SO_3 K, H_2 O$. Schwach gelblich gefärbte, glänzende, grosse rhombische Tafeln.

Natriumsalz, $C_7 H_6 Br SO_3 Na, \frac{1}{2} H_2 O$. Glänzende, gelbe Schuppen oder — aus Weingeist — Warzen.

Bariumsalz, $(C_7 H_6 Br SO_3)_2 Ba, 2\frac{1}{2} H_2 O$. Feine, rosettenförmig gruppirte Blättchen.

Strontiumsalz, $(C_7 H_6 Br SO_3)_2 Sr, 2\frac{1}{2} H_2 O$. Feine, glänzende, gelbe Nadeln.

Kupfersalz, $(C_7 H_6 Br SO_3)_2 Cu, \frac{1}{2} H_2 O$. Zeisiggrüne, glänzende Blättchen, auch solide Prismen.

Bleisalz, $(C_7 H_6 Br SO_3)_2 Pb, 3\frac{1}{2} H_2 O$. Zu Warzen gruppirte, gelbe, zarte Säulen.

$(C_7 H_6 Br SO_3)_2 Pb, 5 H_2 O$. Hellgelbe, stark glänzende Nadeln.

Das Chlorür der Säure ist ein Oel, das in niedriger Temperatur krystallinisch erstarrt, bei gewöhnlicher Temperatur wieder flüssig wird.

Das Amid krystallisirt aus Wasser in feinen weissen Nadeln, aus Weingeist und Aether in glänzenden Schüppchen, aus Chloroform in soliden Nadeln. Schmelzp. $162^{\circ} - 165^{\circ}$.

Nitrometabromorthosulfotoluolsäure. Die Salze dieser Säure entstehen bei Behandlung der Salze voriger Säure mit rauchender Salpetersäure.

Bariumsalz, $[C_7 H_5 Br (NO_2) SO_3]_2 Ba, 3\frac{1}{2} H_2 O$. Hellgelbe, glänzende, rosettenartig gruppirte Nadeln.

Calciumsalz, $[C_7 H_5 Br (NO_2) SO_3]_2 Ca, 5 H_2 O$. Grosse, gelbe Säulen.

Beim Versuch, das Silbersalz der Metabromorthosulfotoluolsäure durch Kochen der wässrigen Säurelösung mit Silberoxyd darzustellen, wurde sogleich alles Brom als Bromsilber ausgeschieden und eine Kre-

solsulfosäure gebildet. Dasselbe Verhalten wurde bei der Orthobrommetasulfotoluols., der Metabromparamidoorthosulfotoluols. und der Metabromparakresolorthosulfos. beobachtet. Diese Reaction, welche einer allgemeinen Anwendbarkeit fähig zu sein scheint, wird jetzt zur Darstellung der Kresolsulfos. von bestimmter Constitution benutzt.

Ueber Nitrodiazverbindungen. Viele, vielleicht alle Amidosulfosäuren zeigen ein interessantes Verhalten gegen rauchende Salpetersäure. Sie lösen sich in der stark abgekühlten Säure ohne Gasentwicklung, und aus der Lösung setzen sich bei freiwilligem Verdunsten oder auch auf Zusatz von Wasser Nitrodiazverbindungen ab. Ihr Verhalten ist das der Diazverbindungen: sie verpuffen beim Erhitzen und zersetzen sich beim Erwärmen mit Wasser oder Weingeist unter Stickgasentwicklung. Dargestellt und untersucht sind schon die Nitrodiazverbindungen der Orthoamidoparasulfotoluols., der Paramidoorthosulfotoluols., der Paramidometasulfotoluols. und der Metabromparamidoorthosulfotoluols.

Greifswald, 30. März 1874.

135. Julius Thomsen: Ueber die Multiplen in den chemischen Wärmetönungen.

(Eingegangen am 1. April.)

Mehrmals habe ich das Phänomen besprochen, dass die Wärmetönungen bei vielen chemischen Reactionen sich als Multiplen gemeinschaftlicher Constanten herausstellen (cfr. Berichte V, 170, VI, 239); ich werde jetzt dieses Phänomen in so ausgedehnter Art darlegen, wie es das vorhandene Material gestattet. Die meisten Zahlen sind die Resultate meiner eigenen Untersuchungen; wo Resultate anderer Forscher benutzt werden, werde ich es besonders andeuten.

Zum Verständniss der Formeln will ich nur daran erinnern, dass sowohl die Componenten, als die Produkte in dem Aggregatzustande angenommen werden, welcher ihr normaler bei der gewöhnlichen Temperatur ist, wenn nicht ausdrücklich Anderes angegeben wird, und dass die Produkte der Reaction aus den Formeln sich selbst herausstellen. Nur wo ein Zweifel über die Natur des Produktes entstehen kann, wird dasselbe speciell besprochen. Ich werde die verwandten Phänomene in Gruppen zusammenstellen.

A. Gasförmige Moleküle aus gasförmigen Bestandtheilen gebildet.

1) Stickstoffoxydul und unterchlorige Säure entsprechen beide derselben Formel und bilden sich beide unter Wärmeabsorption, deren Grösse die folgende ist: