

Präsident: Hr. C. Rammelsberg.

Nach Genehmigung des Protocolls der Sitzung vom 27. Juli werden gewählt:

1) als einheimisches Mitglied:

Hr. Dr. Tieftrunk, Müllerstr. 184;

2) als auswärtiges Mitglied:

Hr. Aug. Burghard in Göttingen, Universitätslaboratorium.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

13. und 14. Bericht über die Thätigkeit des Offenbacher Vereins für Naturkunde.
E. H. v. Baumhauer: *Sur un météorographe universel.*

Mittheilungen.

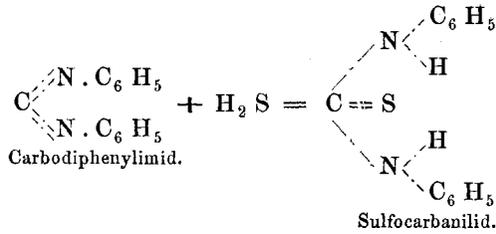
380. W. Weith: Notizen zur Kenntniss der Schwefelharnstoffe und Guanidine.

(Eingegangen am 9. Aug.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Carbodiphenylimid.

Bei einer früheren Gelegenheit¹⁾ habe ich gezeigt, dass die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Carbodiphenylimid bei höherer Temperatur eine ziemlich complicirte ist, insofern neben dem Additionsprodukt (Sulfocarbanylid) noch Anilin, Schwefelkohlenstoff und α -Triphenylguanidin sich bilden. Es lag nahe, das Auftreten der letzteren Verbindungen einer weitergehenden Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf zunächst entstandenes Sulfocarbanylid zuzuschreiben, und es haben neuerdings angestellte Versuche diese Annahme völlig bestätigt. Wirkt Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur auf Carbodiphenylimid, so entsteht nach der Gleichung:

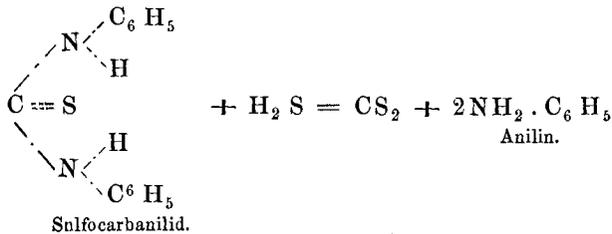
¹⁾ Diese Berichte VII, S. 15.



glatt Diphenylsulfoharnstoff, ohne dass die oben erwähnten Umsetzungsprodukte sich bilden. Eine concentrirte Benzollösung des Carbodiphenylimids, in welche bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff geleitet wird, scheidet bald Krystallblättchen aus, und nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse zu einem Brei farbloser, blättriger Krystalle. Dieselben hatten alle Eigenschaften des reinen Sulfocarbanilids (gef. 14.12 pCt. Schwefel, ber. 14.04 pCt.). Einmal aus Alkohol umkrystallisirt, schmolzen sie bei 145°. Beim Erhitzen mit Salzsäure konnte die Verbindung in Phenylsenföf und Anilin gespalten werden.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Sulfocarbanilid.

Wird durch geschmolzenes, auf 160—170° erhitztes Sulfocarbanilid ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet, so findet eine fast quantitativ verlaufende Zersetzung im Sinne der Gleichung:



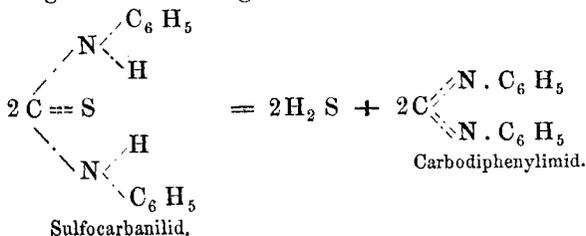
statt. Nach einstündigem Erhitzen im Oelbade war die Reaction vollendet. Die sich entwickelnden Dämpfe treten zunächst in eine etwas erwärmte, dann in eine abgekühlte Vorlage. In ersterer sammelte sich das gebildete Anilin, dem eine unbedeutende Quantität Sulfocarbanilid beigemischt war, in letzterer der Schwefelkohlenstoff. Das Anilin hatte den Siedepunkt 182° und zeigte alle Eigenschaften und Reactionen, die der reinen Base zukommen. Das Platindoppelsalz enthielt 32.75 pCt. Platin, ber. 32.98 pCt. Pt. Der Schwefelkohlenstoff war leicht an seinen charakteristischen Eigenschaften zu erkennen. Mit alkoholischem Ammoniak digerirt und eingedampft, lieferte er Rhodanammonium. Ausser Schwefelkohlenstoff und Anilin war bei der Reaction noch eine höchst geringe Menge einer in Nadeln krystallisirenden Basis entstanden, die nach Reactionen und

Eigenschaften sich un schwer als α -Triphenylguanidin erkennen liess. Das Auftreten derselben bedarf keiner Erklärung.

Mit diesem Verhalten des Sulfocarbanilids zu Schwefelwasserstoff stehen verschiedene früher beobachtete Reactionen im Einklang, so die Bildung von Schwefelkohlenstoff und Anilin, neben relativ wenig Sulfocarbanilid, bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf erhitztes Carbodiphenylimid.

Ebenso erklärt sich die von Merz und mir¹⁾ beobachtete Thatsache, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf α -Triphenylguanidin bei 170° sich reichlich Anilin und nur wenig Sulfocarbanilid bildet, während durch die einfache Spaltung zunächst gleiche Moleküle beider Verbindungen erzeugt werden.

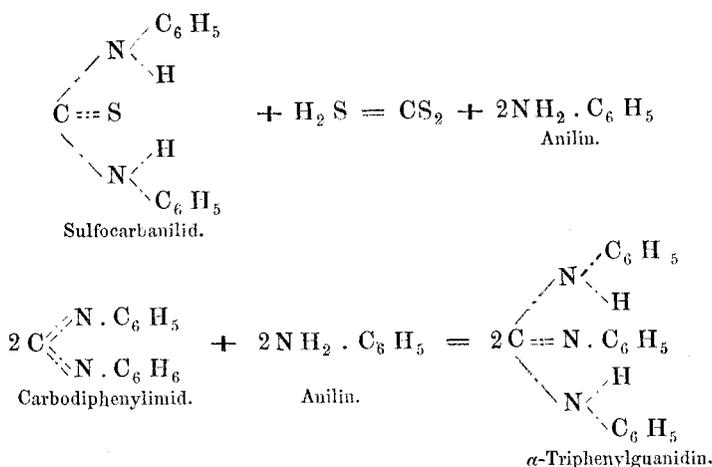
Beim Erhitzen des Diphenylsulfoharnstoffs entsteht bekanntlich, wie Merz und ich²⁾ nachgewiesen haben, neben α -Triphenylguanidin Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff. Wir haben diese Reaction erklärt durch eine partielle Spaltung des Sulfocarbanilids in Anilin und Phenylsenföl und die darauf folgende Einwirkung der Spaltungsprodukte auf noch intactes Sulfocarbanilid. Später hat Volhard³⁾ auf die Analogie dieses Vorganges mit der von ihm beobachteten Bildung des Guanidins *par excellence* aufmerksam gemacht. Die Analogie ist insofern unvollständig, als nach der Volhard'schen Interpretation neben Sulfoharnstoff, der unter Schwefelwasserstoffabspaltung in Cyanamid übergeht, noch eine Ammoniumverbindung (Rhodan ammonium) an der Reaction Theil nimmt und das zur Anlagerung an Cyanamid erforderliche Ammoniak liefert, während bei der Entstehung des α -Triphenylguanidins reiner phenylirter Sulfoharnstoff das Ausgangsmaterial ist und das zur Guanidinwandlung erforderliche Anilin erst aus Sulfocarbanilid gebildet werden muss. Immerhin ist es nicht unwahrscheinlich, dass der Entstehung des α -Triphenylguanidins die des Carbodiphenylimids vorangeht, es wäre denn die Zersetzung des Sulfocarbanilids in α -Triphenylguanidin, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff durch folgende, einzeln experimentell festgestellte Gleichungen zu erklären:



1) Diese Ber. III, S. 26.

3) Diese Ber. VII, S. 97.

2) Zeitschr. f. Chemie 1869, S. 585.



Es würde dann die eine Hälfte des zunächst entstehenden Schwefelwasserstoffs zur Bildung von Anilin und Schwefelkohlenstoff aus Sulfocarbanilid verwandt, während die andere mit als schliessliches Reaktionsprodukt auftritt.

Dissociation des α -Triphenylguanidins.

Bei einer früheren Gelegenheit¹⁾ habe ich bereits darauf hingewiesen, dass bei der Destillation des α -Triphenylguanidins stets der für Carbodiphenylimid charakteristische Geruch aufträte, und die Vermuthung ausgesprochen, es möge das Triphenylguanidin beim Erhitzen unter Bildung von Carbodiphenylimid zerfallen. Diese Vermuthung hat sich vollkommen bestätigt.

Völlig reines, aus Sulfocarbanilid dargestelltes α -Triphenylguanidin kam schon unter 200° in's Sieden; es destillirte zunächst eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit über, später folgte eine dicke, krystallinisch erstarrende Masse, während zuletzt eine zähflüssige, beim Erkalten glasig werdende Substanz gewonnen wurde.

Das zuerst übergegangene Drittel bestand zum grössten Theile aus Anilin. Eine zweimalige Rectification genügte, um daraus eine grosse Quantität völlig constant bei 182° siedenden, reinen Anilins zu gewinnen. Die Basis wurde durch die gewöhnlichen Reactionen (Chlorkalk, Kaliumbichromat, Chloroform), sowie durch Darstellung des Platinsalzes (Gef. 32.89, ber. 32.98 pCt.) identificirt.

Dass unter diesen Umständen Anilin entsteht, haben übrigens Merz und ich bereits früher beobachtet. Die mittlere Fraction enthielt hauptsächlich α -Triphenylguanidin, während der zuletzt übergegangene Antheil aus fast reinem Carbodiphenylimid bestand.

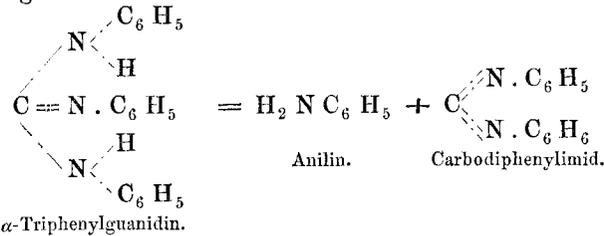
¹⁾ Diese Ber. VII, S. 11.

Die durch nochmalige Destillation gereinigte Verbindung hatte alle Eigenschaften, die dem reinen Carbodiphenylimid zukommen. Sein Siedepunkt lag bei 330—331° (corr.)¹⁾. Carbodiphenylimid, aus Sulfo-carbanilid nach dem früher angegebenen Verfahren dargestellt, kochte bei derselben Temperatur. Mit salzsaurem Wasser gekocht, wurde eine Flüssigkeit erhalten, die durch Basen nicht getrübt wurde; das Carbodiphenylimid war somit völlig frei von unverändertem Triphenylguanidin. Beim Zusammenbringen mit Anilin in der Kälte erwärmte sich das Carbodiphenylimid sehr bedeutend und lieferte α -Triphenylguanidin, welches durch seine Eigenschaften und Reactionen leicht zu constatiren war. Durch Kochen mit wässrigem Alkohol konnte das Carbodiphenylimid rasch in Diphenylharnstoff verwandelt werden (dies. Ber. VII, S. 12). Beim Erkalten krystallisirten farblose Nadeln, die bei 235° schmolzen und die Eigenschaften und Reactionen des reinen Carbanilids besaßen. Schwefelwasserstoff, in die Benzollösung des aus α -Triphenylguanidin gewonnenen Carbodiphenylimids geleitet, erzeugte Sulfocarbanilid, das den richtigen Schmelzpunkt (145°) besaß.

Die Identität des Spaltungsproduktes mit Carbodiphenylimid wurde überdiess durch eine Verbrennung bestätigt:

	Gefunden.	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2$.
Kohlenstoff	80.79	80.40
Wasserstoff	5.11	5.15.

Das α -Triphenylguanidin zerfällt somit beim Erhitzen nach der Gleichung:

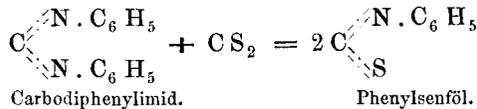


Es erinnert diese Zersetzung an den Zerfall des Salmiaks in Salzsäure und Ammoniak: hier wie dort haben die bei der Verdampfung entstehenden Spaltungsprodukte die Eigenschaft, sich bei niedrigerer Temperatur unter Wärmeentwicklung wieder zur ursprünglichen Verbindung zu vereinigen, und es kann dieser Process vielleicht als Argument gegen die Auffassung des Salmiaks als Molekularverbindung benutzt werden, insofern das dem Salmiak sich ganz analog verhaltende α -Triphenylguanidin seinen sonstigen Eigenschaften nach gewiss nicht in die Serie der Molekularverbindungen eingereiht werden kann.

¹⁾ Das Thermometer war auf siedendes Diphenylamin (Siedep. 310°) eingestellt worden.

Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Carbodiphenyl-
imid.

Die Leichtigkeit, mit der das Carbodiphenylimid Reactionen eingeht, machte es nicht unwahrscheinlich, dass Schwefelkohlenstoff auf dasselbe im Sinne der Gleichung:



einwirken würde.

Herr A. Landolt hat auf meine Veranlassung im hiesigen Universitätslaboratorium Versuche in dieser Richtung angestellt.

Dieselben ergaben, dass Schwefelkohlenstoff auf eine siedende Benzollösung des Carbodiphenylimids ohne merklichen Einfluss ist. Werden dagegen beide Körper auf 140—150° erhitzt, so findet durchgreifende Einwirkung statt. Die Versuchsröhren öffneten sich ohne Druck. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs auf dem Wasserbade hinterblieb eine reichliche Menge von Phenylsenföl, das durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wurde. Das so erhaltene Phenylsenföl hatte den richtigen Siedepunkt (222°) und alle Eigenschaften der reinen Verbindung. Schwefelgehalt 23.47 pCt., ber. 23.70 pCt. Mit Anilin zusammengebracht, bildete das Phenylsenföl in farblosen Blättern krystallisirendes Sulfocarbanilid (Schmelzpunkt 145°). Die Ausbeute war eine recht gute: 3.85 Grm. Carbodiphenylimid lieferten 3.57 Grm. völlig reines Phenylsenföl.

Zürich, 7. August 1874.

381. Victor Meyer: Verschiedene Mittheilungen.

(Eingegangen am 21. August, verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Der Beginn der Herbstferien veranlasst mich, einige im verfloßenen Semester im hiesigen Laboratorium begonnene Arbeiten vorläufig mitzuthemen, über deren weiteren Verlauf seiner Zeit berichtet werden soll.

I. Hr. E. Nölting hat sich mit Untersuchungen über aromatische Sulfosäuren beschäftigt.

Die neuesten Arbeiten über die Stellung der Seitenketten in den Biderivaten des Benzols haben die in diesem Gebiete noch vor wenigen Monaten herrschende Verwirrung in vielen Punkten wesentlich verringert. Die zuerst von Wurster, dann von Salkowsky auf verschiedene Weise dargethane Unmöglichkeit der Parastellung des gew. Dinitrobenzols zumal, hat für die Beurtheilung der Constitution der 3 Dioxycbenzole, neue Gesichtspunkte gegeben, und die An-