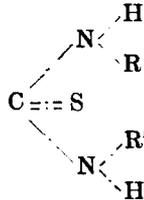


Zum Ueberflusse habe ich noch auf beiden Wegen Aethyltolylsulfoharnstoff dargestellt und auch hier völlige Identität constatiren können.

Beim Vereinigen alkoholischer Lösungen, einerseits von Paratolylsenföl und Aethylamin, anderseits von Aethylsenföl und Paratoluidin schied sich beim Verdunsten in beiden Fällen prachtvolle, schiefrhombische Tafeln aus, die in Nichts sich von einander unterscheiden liessen. Es wurde der Schmelzpunkt beider Präparate genau übereinstimmend bei 95—96° gefunden.

Auf Grundlage vorstehender Versuche glaube ich zu dem Schlusse berechtigt zu sein, dass, im völligen Einklang mit der Theorie, bei der Vereinigung primärer Amine mit Senfölen, welche verschiedene Radicale R und R' enthalten, stets derselbe gemischte Sulfoharnstoff



entsteht, gleichgültig ob die Radicale R und R' vorher dem Amin oder dem Senföl angehörten.

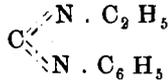
Zürich, October 1875.

445. W. Weith: Ueber Carboethylphenylimid.

(Vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

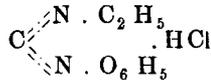
Eine siedende Benzollösung des Aethylphenylsulfoharnstoffs wird durch pulveriges Bleioxyd langsam entschweifelt. Die nach beendigter Reaction filtrirte und eingedunstete Lösung hinterlässt eine Syrup, der zunächst zu einer glasigen Masse erstarrt, welche nach monatelangem Stehen krystallinisch wird. Das Entschweifelungsprodukt, welches als Carboethylphenylimid charakterisirt wurde, besitzt in der Hitze einen höchst stechenden, die Augen zu Thränen reizenden Geruch; mit Luft verdünnt riecht es nicht unangenehm ätherisch.

Es gelang nicht die Verbindung durch Destillation zu reinigen, augenscheinlich findet hierbei Zersetzung statt. Die Verbrennung der nicht weiter zu reinigenden Verbindung ergab Zahlen, welche zwar annähernd zu der Formel



stimmten, aber immerhin nicht als Beweis für deren Richtigkeit beigebracht werden können.

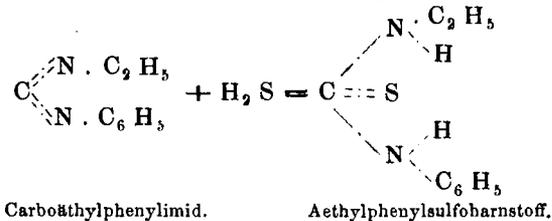
Das Vorliegen von Carboäthylphenylimid wurde dagegen durch die Zusammensetzung der Chlorwasserstoffverbindung, sowie durch charakteristische Reaktionen nachgewiesen. Wird in eine kalte Benzollösung des Carboäthylphenylimids trockenes Salzsäuregas geleitet, so entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der bei der Analyse 20.21 und 20.06 pCt. Cl ergab. Die Formel



verlangt 20.00 pCt. Cl.

Gegen Schwefelwasserstoff verhält sich das Entschwefelungsprodukt durchaus dem Carbodiphenylimid analog¹⁾. Auch hier findet Addition von 1 Mol. H₂S und Rückbildung des ursprünglichen Sulfoharnstoffs statt. Löst man Carboäthylphenylimid in Benzol und leitet man bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit, so scheiden sich bald grosse, wohlausgebildete Krystalle aus und beim Verdunsten krystallisirt die Lösung bis zum letzten Tropfen. Die entstandene Verbindung hatte alle Eigenschaften des Aethylphenylsulfoharnstoffs. Schmelzpunkt 99°. Schwefelgehalt 17.99 pCt., berechnet 17.77 pCt.

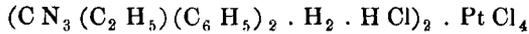
Die Reaction entspricht der Gleichung:



Anilin und Carboäthylphenylimid vereinigen sich wie erwartet zu Aethyldiphenylguanidin. Die Reaction wurde durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade vollendet. Die aus dem Chlorhydrate gefällte Basis bildete eine weisse, pflasterähnliche Masse, die allmählig fest und krystallinisch wurde. Das Chlorhydrat krystallisirt in kuglig

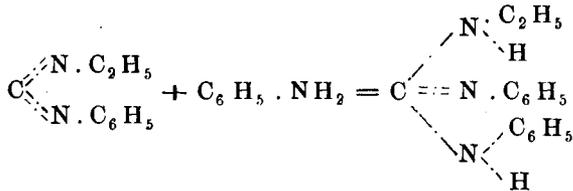
¹⁾ Diese Berichte VIII, S. 10.

gruppirten Nadeln. Das Platindoppelsalz bildet einen flockigen, gelben Niederschlag, der schon unter heissem Wasser schmilzt; es wurden darin gefunden: 21.91 und 22.25 pCt. Platin. Die Formel



verlangt 22.22 pCt. Pt.

Beim Erhitzen mit Kaliumhydrat lieferte die Basis neben Kaliumcarbonat, Anilin und Aethylamin, welche, wie in voriger Mittheilung angegeben, nachgewiesen wurden. Eine eingehende Untersuchung der Basis wurde, als vorläufig zu wenig Interesse bietend, nicht vorgenommen. Die Bildung des Aethyldiphenylguanidins erklärt die Gleichung:

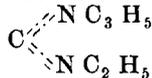


Carboäthylphenylimid.

Aethyldiphenylguanidin.

In einigen Fällen wurde bei der Einwirkung des Anilins neben Aethyldiphenylguanidin auch noch α -Triphenylguanidin erhalten. Die beiden Basen lassen sich als Chlorhydrate trennen durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser, in welchem das α -Triphenylguanidinsalz sehr schwer löslich. Das α -Triphenylguanidin wurde nachgewiesen durch den Schmelzpunkt 143° , und wiederholte, gut stimmende Analysen des Chlorhydrats (gef. 5.19, 5.22, berech. 5.27 pCt. Krystallwasser und 11.19, 11.15 pCt. H Cl., berech. 11.28 pCt.) sowie des Platinsalzes (gef. 19.96, 20.01, 20.00 Platin, berech. 19.96 pCt.) Wahrscheinlich entsteht, dem α -Triphenylguanidin correspondirend, gleichzeitig ein hohes äthylisirtes Guanidin.

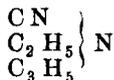
Bei dieser Gelegenheit will ich erwähnen, dass die chemische Literatur bereits Verbindungen verzeichnet, welche ihrer Entstehung nach als substituirte Carbodiimide aufzufassen sind. So erhielt Hinterberger¹⁾ durch Behandlung von Aethylallylsulfoharnstoff (Thiosinamin) mit Bleioxydhydrat einen als Sinäthylamin bezeichneten Körper von der Formel $\text{C}_6 \text{H}_{10} \text{N}_2$, dem wohl die Constitution



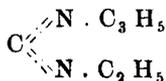
zukömmt. Derselbe vereinigt sich wie die übrigen Carbodiimide mit Chlorwasserstoff.

¹⁾ Jahresber. 1852, S. 692.

Bizio¹⁾ stellte durch Einwirkung von Bleioxydhydrat auf Phenylthiosinnamin (Allylphenylsulfoharnstoff) eine Verbindung von der Formel $C_{10}H_{10}N_2$ dar, die sich wie Carboäthylphenylimid bei der Destillation zersetzt und wie dieses eine Chlorwasserstoffverbindung liefert. Bizio betrachtet die Verbindung als Cyanallylphenylamin.



Will man bei der Bildung derselben nicht intramolekulare Umlagerung annehmen, so ist der Körper als Carboallylphenylimid



aufzufassen.

Zürich, October 4875.

446. Hermann W. Vogel: Ueber die Absorptionsspectren einiger Salze der Metalle der Eisengruppe und ihre Anwendung in der Analyse.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Absorptionsspectren verschiedener gefärbter Metallsalze sind schon seit längerer Zeit Gegenstand der Untersuchung gewesen. Brewster und Gladstone beschrieben bereits die Absorptionsspectren einiger Chromoxydsalze, Uransalze und der Permangansäure²⁾, Stockes erwähnt die Empfindlichkeit der optischen Reactionen der letzteren³⁾, Valentin beschrieb die Absorptionsspectren einer grossen Reihe der verschiedensten Metallsalze⁴⁾, Vierordt bestimmte die von den absorbirenden Medien durchgelassenen Lichtmengen photometrisch und lieferte damit die Basis zu einer quantitativen Absorptionsspectralanalyse⁵⁾. In gleicher Richtung arbeiteten Schiff und Preyer⁶⁾. In den nachfolgenden Notizen will ich zu zeigen versuchen, dass in dem gewöhnlichen Gange der nassen, qualitativen Analyse die Beobachtung der Absorptionsspectren mit grossem Nutzen verwendbar ist, ja bei einzelnen Verbindungen Reactionen von ausserordentlicher Empfindlichkeit gewährt.

¹⁾ Jahresber. 1861, S. 497.

²⁾ Poggendorff's Annalen 37, 317. Phil. transact. 1860, 157.

³⁾ Jahresbericht v. Kopp, 1852, p. 125.

⁴⁾ Valentin, Der Gebrauch des Spectroskops. Leipzig, C. Winter, p. 62.

⁵⁾ Vierordt, Anwendung des Spectralapparats zur Photometrie der Absorptionsspectren und zur quantitativen chemischen Analyse. Tübingen 1873.

⁶⁾ Diese Berichte IV, 404. 327. 474.