

zweier übereinstimmender Beobachtungen zu 56.3 pCt. $C_6H_{14}O_6$ gefunden.

Die Summe des Rhamnetins und des Rhamnodulcits beträgt demnach ungefähr 100 pCt. und führt zu dem ziemlich unwahrscheinlichen Schluss, dass die Zersetzung des Glycosids ohne Zutritt von Wasser stattfinden müsste. Hierbei ist aber noch die Gesamtmenge des Zuckers als Rhamnodulcit $C_6H_{14}O_6$ angenommen und daher die Berechnung der Gleichung noch von der Untersuchung des nicht krystallisirten Theils des Zuckers abhängig.

Bezüglich des oben erwähnten, harzigen Glycosids bemerken wir noch beiläufig, dass es bei der Zersetzung mit Schwefelsäure einen bräunlichen, syrupartigen Zucker giebt, aus dem sich erst nach mehrwöchigem Stehen einige Krystalle auszuscheiden beginnen. Durch Hefe geräth dieser Zucker langsam in Gährung und er reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte.

Die vorstehende Untersuchung zeigt, dass auch bezüglich des oder der Zucker sich die auch sonst so ähnlichen Glycoside und Farbstoffe des Quercitrons und der Gelbbeeren sehr nahe stehen. Dennoch ist an eine Identität, wie sie Hlasiwetz zwischen Quercitrin und Xanthorhamnin und Quercetin und Rhamnetin vermuthete, und gegen die sich bereits Bolley zweifelnd und Schützenberger ablehnend ausgesprochen haben, nicht zu denken, wenn man beide Gruppen von Verbindungen, wie wir es thaten, direct mit einander vergleicht. Man braucht zu dem Zweck nur die Löslichkeitsverhältnisse ins Auge zu fassen; Xanthorhamnin löst sich spielend in kaltem, Quercitrin nur in kochendem Wasser und fällt beim Erkalten der Lösung sofort in deutlichen, seidglänzenden Nadeln aus; Rhamnetin löst sich kaum, Quercetin viel leichter im Alkohol. Hinsichtlich der Löslichkeit nähert sich allerdings der Farbstoff aus dem harzigen Glycosid dem Quercetin.

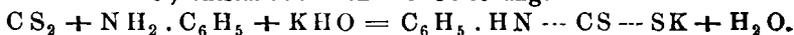
Berlin, Organ. Laborat. der Gewerbe-Akademie.

240. B. Rathke: Ueber Phenylsulfocarbaminsäure.

(In der Sitzung vorgetragen vom Verfasser.)

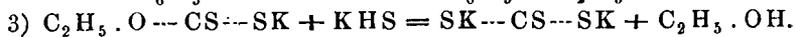
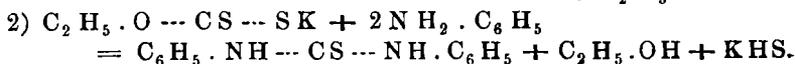
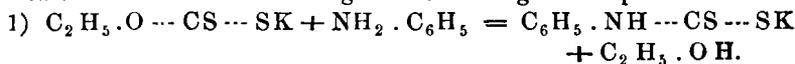
Erwärmt man ein Gemisch von Anilin mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff, in Alkohol gelöst, unter Zusatz von Kalihydrat, so wird wie Weith gezeigt hat, Diphenylschwefelharnstoff erhalten; die Wirkung des Kali besteht zunächst nur in einer Bindung des austretenden Schwefelwasserstoffs, welche die Reaction zwischen CS_2 und Anilin ausserordentlich erleichtert, so dass sie bereits in einer Stunde in der Hauptsache vollendet ist. Wenn man aber die Erwärmung viele Stunden fortsetzt und zumal wenn man nicht gleiche Moleküle Anilin und Kali, sondern einen namhaften Ueberschuss des letzteren ange-

wendet hat, so bemerkt man, dass die Menge des in der Mischung enthaltenen Schwefelkohlenstoffs immer mehr abnimmt und zuletzt durch Zusatz von Wasser nur noch eine geringe Trübung hervorgebracht wird. Die Flüssigkeit, welche eine tiefrothe Farbe angenommen hat, hinterlässt bei freiwilliger Verdunstung eine dickflüssige Lösung, aus welcher sich nur sehr langsam ein gelbes Salz in undeutlichen Krystallkrusten absetzt. Durch Umkrystallisiren aus lauwarmem Wasser erhält man es in zuweilen gut ausgebildeten und grossen Krystallen, welche aber immer viel Mutterlauge einschliessen und dadurch eine tiefrothe Farbe erhalten, welche erst bei längerer Aufbewahrung, schneller nach Zerkleinerung, in die der reinen Substanz zukommende hellgelbe Färbung übergeht in Folge einer freiwilligen Zersetzung der rothgefärbten Verunreinigung. Eine völlige Reinigung des in der angegebenen Weise erhaltenen Salzes wird sehr erschwert durch seine ausserordentlich grosse Löslichkeit selbst in kaltem Wasser, seine Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden, und seine leichte Zersetzbarkeit durch Oxydation sowohl als auch schon durch blosses Erwärmen seiner Lösung. Die Eigenschaften des Salzes lassen keinen Zweifel darüber, dass es phenylsulfocarbaminsaures Kali ist, entstanden nach der Gleichung:



Die Mutterlauge enthält hauptsächlich sulfokohlensaures Kali (daher ihre rothe Farbe) und kohlensaures Kali, entstanden durch wechselseitige Einwirkung von CS_2 und Kali, welche im Ueberschuss angewendet worden waren.

Viel leichter erhält man das Salz rein, wenn man gleiche Moleküle von xanthogensaurem Kali und Anilin in Alkohol gelöst am Rückflusskühler 3 bis 4 Stunden lang erhitzt. Beim Erkalten, mehr noch nach theilweisem Abdestilliren des Alkohols und Versetzen mit Wasser, scheiden sich beträchtliche Mengen von Diphenylsulfoharnstoff aus. Aus dem in gelinder Wärme eingeengten Filtrat krystallisirt phenylsulfocarbaminsaures Kali, die Mutterlauge enthält neben dem Rest desselben sulfokohlensaures Kali. Die neben einander hergehenden Reactionen können durch folgende Gleichungen interpretirt werden:



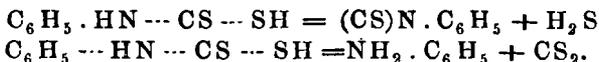
(Die Summa dieser Gleichungen erfordert gleiche Moleküle von Anilin und xanthogensaurem Kali, wie sie auch zur Anwendung gekommen sind.) Wenn bei der Reaction zwischen CS_2 , Anilin und Kali der anfangs reichlich entstandene Diphenylsulfoharnstoff allmählig wieder verschwand, so ist das zu erklären durch die Einwirkung des (aus

den Ueberschüssen von CS_2 und KHO) in allmählig wachsender Menge entstehenden sulfokohlensauren Kalis:



eine Reaction, welche nur bei starkem Ueberschuss des K_2CS_3 sich vollendet, während sie anderenfalls auch in umgekehrtem Sinne verläuft, denn werden reine wässrige Lösungen des Kalisalzes gekocht, so scheidet sich eine nicht unbeträchtliche Menge des Harnstoffs aus.

Zur Reinigung wird das Salz in möglichst wenigem lauwarmem Wasser gelöst und die Lösung filtrirt. Beim Erkalten scheiden sich durchsichtige, monoklinische Krystalle aus, von goldgelber Farbe, welche aber nach dem Zerdrücken und Abpressen in der Kälte fast farblos erscheinen, jedoch schon durch die Wärme der das Glas berührenden Hand wieder vorübergehend eine gelbe Farbe annehmen. Das Salz schmilzt bereits zwischen 60 und 70° im Krystallwasser. Es löst sich weniger als in dem gleichen Gewicht kalten Wassers klar auf, wird sie aber erwärmt, so trübt sich die Lösung schon unter der Kochhitze durch Ausscheidung von Diphenylsulfoharnstoff und Phenylsenföl. Diese und alle anderen Zersetzungen der Salze wie der freien Säure erklären sich daraus, dass die Säure leicht je nach den Umständen in zwei verschiedenen Richtungen sich spaltet, wie es durch folgende Gleichungen ausgedrückt wird:



Durch Vereinigung von Phenylsenföl und Anilin tritt sodann Diphenylsulfoharnstoff auf neben dem Rest derjenigen dieser beiden Componenten, welche in grösserer Quantität sich gebildet hatte.

Bleibt das gepulverte Salz an der Luft liegen, so riecht es fortwährend stark nach Phenylsenföl, welches in einigen Tagen in beträchtlicher Menge aus dem Salze erzeugt wird, dadurch, dass aus demselben KHS herausgenommen wird, indem es sich zu unterschwefelsaurem Kali oxydirt, welches in dem wässrigen Auszug leicht durch Zusatz einer Säure nachgewiesen werden kann. Gleichzeitig entsteht auch etwas des Schwefelharnstoffs.

Fügt man zu der Lösung des Kalisalzes ein Schwermetallsalz (z. B. CuSO_4) und kocht, so bildet sich Schwefelmetall, während Phenylsenföl abdestillirt.

Aus der Lösung des Kalisalzes durch Zusatz einer Säure die freie Phenylsulfocarbaminsäure darzustellen, gelingt nicht; dieselbe zerfällt beim Erhitzen sofort, aber theilweise auch in der Kälte sogleich in CS_2 und $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, und zwar geschieht dieses selbst dann, wenn eine zur völligen Abscheidung der Säure weitaus unzureichende Menge von Salzsäure angewendet wurde.

Die beiden letzten Reactionen sind eine genaue Wiederholung der von A. W. Hofmann (diese Ber. I, 170) an der Aethylsulfo-carbaminsäure beobachteten und für diese Klasse von Verbindungen in hohem Grade charakteristischen Spaltungen.

Obgleich dieses Verhalten über die Natur des hier beschriebenen Salzes keinen Zweifel übrig lässt, so hielt ich es doch nicht für überflüssig, seine Deutung durch einige Zahlen zu stützen. Bei der Analyse stellte sich heraus, dass es, obgleich deutlich alkalisch reagirend, ein saures Salz ist. (Bei Aufstellung der oben gegebenen Reactions-Gleichungen wurde um der grösseren Einfachheit willen von diesem Umstande abgesehen; derselbe ändert weiter nichts, als dass in der Lauge Aetzkali, nach längerem Stehen an der Luft kohlen-saures Kali enthalten ist, welches letztere dann auch leicht nachgewiesen werden konnte.)

Zu den verschiedenen Bestimmungen wurde Salz von derselben Darstellung und in möglichst frischem Zustande, nach blossem Abpressen zwischen Fliesspapier verwendet. Alles Erwärmen, wie auch längeres Verweilen an der Luft oder über Schwefelsäure musste vermieden werden. Der Gehalt an Krystallwasser kann daher kaum ganz sicher verbürgt werden. Die Analysen führen zu der Zusammensetzung:



Es wurden gefunden 4.42 N, 6.48 K, 20.97 S (nach Carius bestimmt); berechnet 4.46 N, 6.23 K, 20.78 S.

Eine charakteristische Reaction giebt die Lösung des Salzes mit Kupfervitriol. Es entsteht zuerst ein schwarzer Niederschlag, der aber bei vorsichtigem Erhitzen oder allmählig auch in der Kälte gelb wird und sich nun auch binnen 24 Stunden nicht weiter verändert. Erst beim Kochen (zumal bei Anwesenheit von überschüssigem Kupfervitriol) findet die Spaltung in Phenylsenföl und Schwefelkupfer statt.

Erhitzt man das Kalisalz vorsichtig im Röhrchen, so verliert es zunächst das Krystallwasser, dann bildet sich Diphenylschwefel-harnstoff.

Es mögen schliesslich folgende Umsetzungen hier eine Stelle finden, welche noch einiges Interesse zu bieten scheinen. — Die wässrige Lösung des Kalisalzes vermag eine grosse Quantität Anilin aufzulösen, was sich daraus erklärt, dass es ein saures Salz ist. Kocht man so dann, so scheidet sich Diphenylschwefel-harnstoff aus, während H_2S entweicht. — Fügt man zu der gelben Lösung des Kalisalzes eine Lösung von schwefelsaurem Anilin mit der Vorsicht, dass ein grösserer Ueberschuss davon vermieden wird, so erhält man in der Kälte eine hell gefärbte, nur sehr wenig getrübe Flüssigkeit, die auch nach mehreren Tagen noch grossentheils unverändert ist, und in der das saure Anilinsalz angenommen werden darf. Kocht man aber, so zerfällt dasselbe in die Spaltungsprodukte des neutralen Anilinsalzes und der freien Säure, nämlich in Diphenylharnstoff und

H_2S einerseits, in Anilin und CS_2 anderseits. Ebenso wie das Anilinsalz verhält sich das Ammoniak Salz. Vermischt man die Lösung des Kalisalzes mit einem starken Ueberschuss von Chlorammonium und kocht, so entweicht viel CS_2 und NH_3 , es scheiden sich Anilin und Diphenylschwefelharnstoff aus, und die Lösung enthält Schwefelammonium.

Bei dieser, wie bei der nachfolgend mitgetheilten Untersuchung erfreute ich mich der wirksamen Hülfe des Hrn. E. Herbst, dem ich dafür zu bestem Danke verpflichtet bin.

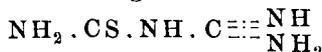
241. B. Rathke: Ueber geschwefeltes Dicyandiamin.

(In der Sitzung vorgetragen vom Verfasser.)

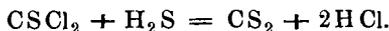
Wird dem Schwefelharnstoff $CS(NH_2)_2$ in Lösung Schwefelwasserstoff entzogen, indem man Oxyde von Schwermetallen darauf einwirken lässt, so entsteht bekanntlich Cyanamid. Wendet man aber gewisse andere Mittel an, so verlieren je zwei Moleküle des Harnstoffs nur ein Molekül H_2S oder — anders ausgesprochen — es verbindet sich jedes Molekül Cyanamid sogleich bei seiner Entstehung mit einem Molekül Schwefelharnstoff. Es entsteht so nach der Gleichung



eine Verbindung, welche mit dem sulfocyanösen Gnanidin isomer ist, eine Base, welche mit einem Molekül einbasischer Säuren wohlcharakterisirte Salze bildet und durch Entziehung von H_2S glatt in Dicyandiamid $C_2N_4H_4$ übergeht. Sie ist demnach als ein Dicyanamin $C_2N_4H_6O$ anzusehen, dessen Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, und es kommt ihr somit folgende Constitution zu:



Ich habe diese Verbindung zuerst erhalten durch Einwirkung des vor einigen Jahren von mir beschriebenen Sulfocarbonylchlorids $CSCl_2$ auf Schwefelharnstoff. Dasselbe nimmt hier H_2S heraus, indem es damit zu CS_2 und HCl sich umsetzt:



Da das $CSCl_2$ eine sehr mühsam darzustellende Substanz ist, so suchte ich nach anderen Mitteln, die in Rede stehende Verbindung zu gewinnen, und fand ein solches in dem Phosphorchlorid. Es mögen deshalb über die Anwendung des Sulfocarbonylchlorids hier nur wenige Worte Platz finden.

Erhitzt man im zugeschmolzenen Rohr $CSCl_2$ mit mehr als 3 Molekülen Schwefelharnstoff mehrere Stunden auf 100 bis 110°, so entfärbt sich die rothe Flüssigkeit und besteht jetzt wesentlich aus CS_2 . (Wendet man mehr $CSCl_2$ an, so bleibt dessen Ueberschuss